

MATTI ETTALA & JUHANI KOSKELA

KLOORIFENOLIPITOISTEN POHJAVESIEN KÄSITTELY AKTIIVIHIIლისუODATUKSELLA JA AKTIIVILIETEMENETELMÄLLÄ

Sammandrag: Behandlingen av klorfenol kontaminerat grundvatten med aktivt kolfilter och aktivslamanläggning

English summary: Treatment of chlorophenol containing groundwaters with activated carbon filtration and activated sludge system

MATTI ETTALA & JUHANI KOSKELA

KLOORIFENOLIPITOISTEN POHJAVESIEN KÄSITTELY AKTIIVIHIIILISUODATUKSELLA JA AKTIIVILIETEMENETELMÄLLÄ

**Sammandrag: Behandlingen av klorfenol kontaminerat grundvatten med
aktivt kolfilter och aktivslamanläggning**

**English summary: Treatment of chlorophenol containing groundwaters with activated
carbon filtration and activated sludge system**

Tekijät ovat vastuussa julkaisun sisällöstä, eikä siihen voida vedota vesi- ja ympäristöhallituksen virallisena kannanottona.

VESI- JA YMPÄRISTÖHALLINNON JULKAISUJA koskevat tilaukset:
Valtion painatuskeskus, PL 516, 00101 Helsinki
puh. (90) 56 601/julkaisutilaukset

ISBN 951-47-6604-0
ISSN 0786-9592

HELSINKI 1992

Julkaisija

Vesi- ja ympäristöhallitus
Helsingin vesi- ja ympäristöpiiri

Julkaisun päivämäärä
Lokakuu 1992

Tekijä(t) (toimielimestä: nimi, puheenjohtaja, sihteeri)

Matti Ettala ja Juhani Koskela

Julkaisun nimi (myös ruotsinkielinen)

Kloorifenolipitoisten pohjavesien käsittely aktiivihiihliuodatuksella ja aktiivilietemenetelmällä

Julkaisun laji

Tutkimusraportti

Toimeksiantaja

Vesi- ja ympäristöhallitus, Helsingin vesi- ja ympäristö-
piiri, Kärkölan kunta, Maj ja Tor Nesslingin säätiö

Toimielimen asettamispvm

Julkaisun osat

Tiivistelmä

Tutkimuksessa on tehty kloorifenolien pilaaman pohjaveden puhdistamiseksi laboratoriokolonnikokeita aktiivihiihliellä sekä kahden ja puolen vuoden ajan täysmittakaavakokeita biologisella asumajätevedenpuhdistamolla.

Tutkimuksessa saavutettiin kookospähkinästä valmistetulla aktiivihiihliellä adsorptiokapasiteetti 200 g kloorifenolia/kg aktiivihiihliä ja 99 %:n puhdistustulos. Asukasvastineluvulle 2 600 mitoitettulla aktiivilietelaitoksella saavutettiin kloorifenolien suhteen 89 %:n puhdistustulos. Syötetystä kloorifenolista alle 0,1 % sitoutui aktiivilietteeseen, 1,8 % kuivattuun lietteeseen ja 1 % haihtui, joten 86 % syötetystä kloorifenolista hajosi biologisesti. Puhdistustulos BOD:n, COD:n ja fosforin suhteen pysyi hyvänä kloorifenolin syötöstä huolimatta. Lieteiän on syytä olla vähintään 8 – 10 d ainakin kloorifenolisyötön alkuvaiheessa. Kloorifenolin hajoamista tapahtuu myös viemäriverkostossa ennen jätevedenpuhdistamoa. Käsittelymenetelmää valittaessa on syytä ottaa huomioon likaantumisalueen laajuus ja sijainti, käsiteltävän pohjaveden laatu, purkuvesistö sekä asumajätevedenpuhdistamon tyyppi ja kapasiteetti. Tapauskohtaisesti myös aktiivihiihliuodatuksen ja aktiivilietemenetelmän käyttö sarjassa voi olla tarkoituksenmukaista.

Asiasanat (avainsanat)

Pohjavesi, saastuminen, kloorifenolit, käsittelymenetelmät, laboratoriokokeet, jäteveden käsittely, aktiivihiihi, aktiivilietemenetelmät, hajoaminen

Muut tiedot

Sarjan nimi ja numero

Vesi- ja ympäristöhallinnon julkaisuja –
sarja A 116

ISBN

951-47-6604-0

ISSN

0786-9592

Kokonaissivumäärä

*
42

Kieli

Suomi

Hinta

Luottamuksellisuus

Julkinen

Jakaja

Valtion painatuskeskus
PL 516, 00101 HELSINKI

Kustantaja

Vesi- ja ympäristöhallitus
PL 250, 00101 HELSINKI

Utgivare

Vatten- och miljöstyrelsen
Helsingfors vatten- och miljödistrikt

Utgivningsdatum

Oktober 1992

Författare (uppgifter om organet: namn, ordförande, sekreterare)

Matti Ettala och Juhani Koskela

Publikation (även den finska titeln)

Kloorifenolipitoisten pohjavesien käsittely aktiivihiiლისუოდატუქსელა ja aktiivilietemenetelmällä

Sammandrag: Behandling av klorfenol kontaminerat grundvatten med aktivt kolfilter och aktivslamanläggning

Typ av publikation

Forskningsrapport

Uppdragsgivare

Vatten- och miljöstyrelsen, Helsingfors vatten- och miljödistrikt, Kärkölä kommun, Maj och Tor Nessling stiftelse

*Datum för tillsättandet av organet**Publikationens delar**Referat*

Experimenten med klorfenol kontaminerat grundvatten har gjorts i laboratoriekolonner av aktivt kol samt under två och ett halvt år med provkörningar i full skala på ett biologiskt avloppsreningsverk.

Med aktivt klor producerat av kokosnöt nåddes adsorptionskapacitet av 200 g klorfenol/kg aktivt kol och en reningsgrad av 99 %. Med aktivslamanläggningen för 2 600 personekvivalenter nåddes en reningsgrad av 89 %. Mindre än 0,1 % av klorfenoltillförsel adsorberades i aktivslam och 1,8 % i torrslam samt 1 % avdunstades. Biologiska nedbrytningens andel var 86 %. Reningsresultaten av BOD, COD och fosfor var goda trots att klorfenol leddes till anläggningen. Slamåldern bör vara över 8 -10 dagar åtminstone i början av klorfenoltillförsel. Klorfenolreduktionen sker också i avloppsledningar före reningsverket. När man väljer behandlingsmetoden skall man ta hänsyn till arealen och läget av de förorenade områdena, kvaliteten av grundvattnet som skall behandlas, recipienten samt avloppsreningsverkets typ och kapacitet. Användning av aktivt kolfilter och aktivslamanläggning i följd kan också vara ändamålsenligt.

Sakord (nyckelord)

Grundvatten, förorening, klorfenoler, behandlingsmetoder, laboratorieförsök, avloppsvattenbehandling, aktivt kol, aktivslamprocessen, nedbrytning

*Övriga uppgifter**Seriens namn och nummer*

Vatten- och miljöförvaltningens publikationer - serie A 116

ISBN

951-47-6604-0

ISSN

0786-9592

Sidantal

*
42

Språk

Finska

*Pris**Sekretessgrad*

Offentlig

Distribution

Statens tryckericentral
PB 516, 00101 HELSINGFORS

Förlag

Vatten- och miljöstyrelsen
PB 250, 00101 HELSINGFORS

Published by

National Board of Waters and the Environment
Helsinki Water and Environment District

Date of publication

October 1992

Author(s)

Matti Ettala and Juhani Koskela

Title of publication

Kloorifenolipitoisten pohjavesien käsittely aktiivihiilisuodatuksella ja aktiivilietemenetelmällä

Summary: Treatment of chlorophenol containing groundwaters with activated carbon filtration and activated sludge system

Type of publication

Research report

Commissioned by

National Board of Waters and the Environment, Helsinki
Water and Environment District, Kärkölä commune, Maj
and Tor Nessling Foundation

*Parts of publication**Abstract*

The study using chlorophenol containing groundwaters was carried out with labcolonies of activated carbon and for two and a half years full-scale experiments at a municipal sewage treatment plant.

An adsorption capacity of 200 g chlorophenols/kg activated carbon made of coconut, and a removal rate of 99 % was achieved. In the activated sludge plant dimensioned for a population equivalent of 2 600 chlorophenol removal averaged 89 %. The proportion of the fed chlorophenol stored in the activated sludge was less than 0.1 %, and in the dewatered sludge 1.8 %, while 1 % of the chlorophenols vaporized. Therefor, 86 % of the chlorophenols led to the process were biologically degraded. Chlorophenols did not decrease removal of BOD, COD or phosphorus. The solids retention time should exceed 8–10 days for achievement of satisfactory chlorophenol removal at least at the beginning of the feeding. Chlorophenol degradation occurs in the sewer before the treatment plant, too. The extent and the location of the contaminated area, quality of treated groundwater, recipient as well as the type and capacity of the sewage treatment plant have to be taken into account when the treatment method is chosen. The combination of activated carbon filtration and activated sludge system should be considered, too.

Keywords

Groundwater, pollution, chlorophenols, wastewater treatment, experimental research, activated carbon, activated sludge, degradation

*Other information**Series (key title and no.)*

Publications of the Water and Environment
Administration – series A 116

ISBN

951-47-6604-0

ISSN

0786-9592

Pages

*
42

Language

Finnish

*Price**Confidentiality*

Public

Distributed by

Government Printing Centre
P.O.Box 516, SF-00101 HELSINKI, FINLAND

Publisher

National Board of Waters and the Environment
P.O.BOX 250, SF-00101 HELSINKI, FINLAND

ALKUSANAT

Suomessa on lukuisia saha-alueita, joilla kloorifenolipitoisia puun kyllästysaineita on päässyt maaperään ja pohjaveteen. Kärkölässä todettiin vuonna 1987 pohjavesi laajalti likaantuneeksi kloorifenoleilla ja vedenottamo jouduttiin sulkemaan. Tämä tutkimus pohjautuu tarpeeseen kehittää teknis-taloudellinen menetelmä kloorifenolipitoisten pohjavesien käsittelymiseksi. Aktiivihii-lisuodatuksen liittyvät tutkimukset on tehty Maj ja Tor Nesslingin säätiön rahoituksella. Jätevedenpuhdistamoon liittyvät tutkimukset rahoittivat vesi- ja ympäristöhallinto sekä Kärkölän kunta.

Tutkimus on tehty pääosin Insinööritoimisto Paavo Ristola Oy:ssä. Tutkimuksen päättäjänä on toiminut Tkt Matti Ettala (Kuopion yliopisto / Ettala & Rossi Avoin yhtiö 1.4.1992 alkaen), jonka tehtäviin kuului erityisesti kirjallisuuskatsaus, aktiivihii-lisuodatuksen tulosten käsittely sekä käsikirjoituksen laatiminen. Ins. Juhani Koskela oli vastuussa jätevedenpuhdistamon toiminnan valvonnasta ja ohjauksesta sekä sen tulosten käsittelystä. Ettala ja Koskela suunnittelivat tutkimuksen ja tekivät joh-topäätökset yhdessä.

Tutkimuksessa on avustanut myös teknikko Hannu Kukkurainen (Environ-AC), joka osallistui aktiivihii-len valintaan ja rakensi tutkimuskolonnit sekä teki aktiivipinta-alamääritykset. FM Asta Kiesilä (Kymen lääninhallitus 4.7.1991 alkaen) otti jä-tevedenpuhdistamolla ilmanäytteet sekä teki kloorifenolianalyysit massaselektiivisellä detektorilla varustetulla kaasukromatografilla. Puhdistamonhoitaja Osmo Leimu on huolehtinut tutkimukseen liittyneistä päivittäisistä havainnoista. Jätevedenpuhdis-tamolla tehdyn työn tueksi ja seuraamiseksi perustettiin seurantaryhmä, johon kuuluivat DI Tapani Suomela vesi- ja ympäristöhallituksesta, DI Klaus Munsterhjelm Helsingin vesi- ja ympäristöpiiristä sekä kunnanjohtaja Tauno Paassilta, kunnanin-sinööri Lauri Pouru ja ympäristönsuojelusihteeri Riitta Kotilainen Kärkölän kunnasta.

SISÄLLYS

Sivu

ALKUSANAT	.6
KUVALUETTELO	.8
TAULUKKOLUETTELO	.9
1. JOHDANTO	11
2. AINEISTO JA MENETELMÄT	12
2.1 Aktiivihiilisuodatus	12
2.2 Biologinen jätevedenpuhdistamo	14
2.3 Näytteenotto	15
2.4 Analysointi	16
2.5 Jätevedenpuhdistamon prosessista riippumattomat parametrit	17
3. TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU	18
3.1 Aktiivihiilisuodatus	18
3.1.1 Esitutkimus	18
3.1.2 Kloorifenolin puhdistustulos	19
3.1.3 Aktiivipinta-ala	21
3.1.4 Kloorifenolin adsorptio	22
3.2 Biologinen jätevedenpuhdistamo	24
3.2.1 Puhdistusprosessin ohjausparametrit	24
3.2.2 Hapenkulutus ja ravinteiden poisto	28
3.2.3 Kloorifenolin poisto	29
3.2.4 Kloorifenolitase	33
3.3 Mittaustulosten luotettavuus ja edustavuus	34
3.4 Menetelmien käyttö sarjassa ja kustannukset	35
4 JOHTOPÄÄTÖKSET	37
5 YHTEENVETO	37
SAMMANDRAG	38
SUMMARY	39
KIRJALLISUUS	41

1. Aktiivihiilisuodatuksen koejärjestely	13
2. Kärkölän jätevedenpuhdistamon virtauskaavio ja näytteenottopisteet	14
3. Tulevan (-) ja lähtevän (--) jäteveden lämpötilojen viikkokeskiarvo Kärkölän jätevedenpuhdistamolla sekä ulkoilman (-.-) kuukausittainen keskilämpötila Launeen meteorologisella asemalla 4.9.1989- 4.3.1992	17
4. Tulevan jäteveden (-) ja palautuslietteen (--) virtaamien viikkokeskiarvo Kärkölän jätevedenpuhdistamolla 4.9.1989- 4.3.1992	18
5. Aktiivihiilikäsittelyn veden kloorifenolipitoisuus koejaksolla 26.4.-5.5.1991; syöttöveden kloorifenolipitoisuus 61 mg/l 96 tuntia ja sen jälkeen 55 mg/l	19
6. Aktiivihiilen aktiivipinta-alat koejaksolla 26.4. - 5.5.1991.	19
7. Aktiivihiilikäsittelyn veden kloorifenolipitoisuus koejaksolla 11.5.-14.6.1991; syöttöveden kloorifenolipitoisuus 70 mg/l 92-236 tuntia kokeen alusta ja muutoin 63 mg/l	20
8. Kloorifenolireduktio aktiivihiilisuodattimissa koejaksolla 11.5.-14.6.1991	21
9. Aktiivihiilen aktiivipinta-ala koejaksolla 11.5.-14.6.1991	21
10. Tulevan jäteveden (-) ja ilmastusaltaan (--) pH:n viikkokeskiarvot Kärkölän jätevedenpuhdistamolla 4.9.1989-4.3.1992	24
11. Tulevan (-) ja lähtevän (--) jäteveden ammoniumtyyppipitoisuus Kärkölän jätevedenpuhdistamolla 4.9.1989-4.3.1992	25
12. Ilmastusaltaan MLSS (-) ja MLVSS (--) -pitoisuudet Kärkölän jätevedenpuhdistamolla 4.9.1989-4.3.1992	25
13. Lieteikä MLSS (-) ja MLVSS (--) -pitoisuuksien mukaan laskettuna Kärkölän jätevedenpuhdistamolla 4.9.1989-4.3.1992	26
14. Ilmastusaltaan ½h (-) ja 2 h (--) laskeumien viikkokeskiarvo Kärkölän jäteveden- puhdistamolla 4.9.1989 - 4.3.1992	26
15. Tulevan (-) ja lähtevän (--) jäteveden kiintoainepitoisuus Kärkölän jäteveden- puhdistamolla 4.9.1989- 4.3.1992	27
16 Selkeytysaltaan näkösyvyyden viikkokeskiarvo Kärkölän jätevedenpuhdistamolla 4.9.1989-4.3.1992	28
17. Tulevan (-) ja lähtevän (--) jäteveden kloorifenolipitoisuus Kärkölän jäteveden- puhdistamolla 25.9.1989-4.3.1992	30
18. Kloorifenolireduktio Kärkölän jätevedenpuhdistamolla 25.9.1989-4.3.1992	30

19. Kloorifenolin poistonopeus MLSS(-) ja MLVSS (--) -pitoisuuksiin perustuen Kärkölän jätevedenpuhdistamolla 25.9.1989-4.3.1992	33
20. Puhdistamolle tulevan (-) ja viemäriverkostoon pumpattu (--) kloorifenolikuormitus Kärkölässä 1.3.1991 - 4.3.1992	33
21. Periaatekuva aktiivihiilisuodatuksen ja aktiivilietelaitoksen käytöstä sarjassa sekä arvioitu kloorifenolitase	36

TAULUKKOLUETTELO

1. Syöttöveden laatu aktiivihiilisuodatuskokeissa (n=5)	12
2. Valmistajien ilmoitus tutkittujen aktiivihiilien ominaisuuksista	13
3. Kärkölän jätevedenpuhdistamon mitoitusarvot	15
4. Analyysimenetelmät (SFS = Suomen standardisoimisliitto)	16
5. Aktiivihiilen aktiivipinta-alat koejakson lopussa 5.5.1991 eri korkeuksilla	18
6. Aktiivihiilisuodatetun veden kloorifenolipitoisuuden (y) ja suodatusajan (x) välinen riippuvuus $y = a \cdot e^{bx}$ (a,b=vakioita) jakeittain eri pintakuormilla koejaksolla 11.5.-14.6.1991	20
7. Aktiivihiilen aktiivipinta-alat koejakson lopussa 14.6.1991 eri korkeuksilla	22
8. Aktiivihiilestä koejakson lopussa mitattujen pitoisuuksien perusteella (A) sekä taulukon 6 yhtälöillä ja syöttöveden pitoisuuksien perusteella koejakson lopputilanteeksi (B) ja ekstrapoloimalla kokonaiskapasiteetiksi (C) laskettu kloorifenolin adsorptioaste	23
9. Eri kloorifenolijakeiden molekyylipaino (M), aktiivihiili/vesijakaantumiskerroin (P_{AC}) ja vesiliukoisuus (S) (Verschueren 1983) sekä osuus keskimäärin syöttövedessä, aktiivi- hiilessä ja käsitellyssä vedessä koejaksolla 11.5.-14.6.1991	23
10. Aktiivihiilisuodatetun veden laatu (n=7) sekä aktiivihiileen adsorpoituneiden aineiden määrä (g/kg aktiivihiiltä) ja adsorptioaste koejaksolla 11.5. - 14.6.1991	23
11. BOD ₇ :n, kemiallisen hapenkulutuksen, fosforin, typen ja ammoniumtypen puhdistustulokset Kärkölän jätevedenpuhdistamolla 4.9.1989 - 4.11.1990	28
12. BOD ₇ :n ja fosforin puhdistustulokset (n=18) Kärkölän jätevedenpuhdistamolla 5.11.1990-4.3.1992 sekä vesioikeuden asettamat puhdistusvaatimukset	29
13. Kärkölän jätevedenpuhdistamolla tehdyn tutkimuksen tulosten ja koeolosuhteiden vertailu muihin aktiivilietelaitoksilla tehtyihin tutkimuksiin	31

14. Yksittäisten kloorifenolijakeiden pitoisuudet syötetyssä pohjavedessä, käsitellyssä jätevedessä ja kuivatussa lietteessä Kärkölän jätevedenpuhdistamolla 4.9.1989- 4.3.1992. 2,3-dikloorifenolin sekä 2,3,6- ja 2,3,5-trikloorifenolin pitoisuudet olivat alle määritysrajan (n= määritysrajan ylittäneiden havaintojen lukumäärä) 32
15. Kloorifenolitase Kärkölän jätevedenpuhdistamolla koejaksolla I (25.9.-17.12.1989), II (18.12.1989-24.6.1990) ja III (25.6.-4.10.1990) sekä seurantajaksolla IV (5.10.1990-4.3.1992) 34

1 JOHDANTO

Suurin osa noin 300 sahasta Suomessa on käyttänyt kloorifenolipitoisia kyllästysaineita noin 40 vuoden aikana. Toiminnan on todettu aiheuttaneen useilla paikkakunnilla pohjaveden kloorifenolipitoisuuden nousua. Vuonna 1987 todettiin Kärkölen kunnan alueella pohjaveden pilaantuneen laajalti kloorifenoleilla. Suurimmat todetut pohjaveden kloorifenolipitoisuudet ovat olleet 100- 200 mg/l (Herkamaa 1988) ja tyypillisesti pitoisuus pohjavedessä likaantumisalueella on ollut 8-40 mg/l. Talousveden suurin sallittu kloorifenolipitoisuus on 0.01 mg/l (WHO 1984), joten likaantumisalueella sijaitseva kunnan vedenotto on jouduttu sulkemaan. Kloorifenolipitoisia vesiä on pyritty käsittelemään monin eri tavoin ja yleensä pilotlaitteistolla, mutta teknis-taloudellista läpimurtoa näissä tutkimuksissa ei ole kuitenkaan vielä saavutettu.

Puun kyllästämön jätevesien käsittelyssä aktiivihiilisuodatuksella on saavutettu pentakloorifenolin osalta 95 % puhdistusteho (Jank ja Fowlie 1980). Kloorifenolin adsorptio on kuitenkin ollut pieni, 0.15-4.8 mg/g aktiivihiiltä, koska jätevedet ovat sisältäneet runsaasti muita adsorpoituneita aineita. Aktiivihiilen adsorptiokyky riippuu oleellisesti sekä hiilen ominaisuuksista että käsiteltävästä jätevedestä (Diamadopoulos ym.1992). Aktiivihiilen adsorptiokyky yhteensä on 10-25 paino-%. Saha-alueilla likaantuneissa pohjavesissä kloorifenolien osuus epäpuhtauksista on merkittävästi suurempi kuin em. jätevesissä, jolloin kloorifenolien adsorptio on tehokkaampaa ja tarvittavan aktiivihiilen määrä vastaavasti pienempi.

Laboratorio-olosuhteissa kloorifenolin saastuttamaa pohjavettä on pystytty menestyksekkäästi puhdistamaan kloorifenolia hajottavien bakteerien avulla (Valo 1990). Kloorifenolien hajottamisesta tavallisella jätevedenpuhdistamolla on saatu hyvin erilaisia tuloksia. Melcerin ja Bedfordin (1988) tutkimuksessa suuri osa pentakloorifenolista poistui aktiivilietelaitoksessa. Peträsekin ym. (1983) pilot-tutkimuksessa pentakloorifenolin poisto oli puolestaan merkityksetön. Puunjalostustehtaan jäteveden pentakloorifenoleista kolmasosa saatiin poistettua aktiivilietelaitoksen prosessissa (Jank ja Fowlie 1980). Suomen ilmasto-oloissa riittävän laaja-alaista ainetaseisiin pohjautuvaa tutkimusta kloorifenolipitoisen veden käsittelystä jätevedenpuhdistamolla ei kuitenkaan ole tehty. Kunnallisia jätevedenpuhdistamoja on Suomessa yhteensä 577 (Vesi- ja ympäristöhallitus 1989), joten jätevedenpuhdistamot voisivat olla potentiaalinen vaihtoehto kloorifenolilla pilaantuneen veden puhdistamiseen. Jätevesistä 88 % puhdistetaan Suomessa kemiallis-biologisesti.

Tämän tutkimuksen tavoitteena oli kehittää Suomen olosuhteisiin sopiva menetelmä tai niiden yhdistelmä kloorifenolipitoisten pohjavesien käsittelemiseksi. Kirjallisuustutkimuksen ja alustavan taloudellisuustarkastelun perusteella tutkimus rajattiin aktiivihiilisuodatuksen ja biologiseen asumajätevedenpuhdistamoon. Lisäksi lähtökohdana oli kunnallisen jätevedenpuhdistamon osalta tehdä täyden mittakaavan tutkimus mahdollisimman pitkällä ajanjaksolla. Kloorifenolin puhdistus tapahtui kuitenkin olosuhteissa, joissa jätevedenpuhdistamon ensisijainen tehtävä biologisen hapenkulutuksen vähentäminen ja fosforin saostaminen eivät saa häiriintyä. Mikrobitutkimuksia ei tämän tutkimuksen yhteydessä tehty.

2 AINEISTO JA MENETELMÄT

2.1 Aktiivihiilisuodatus

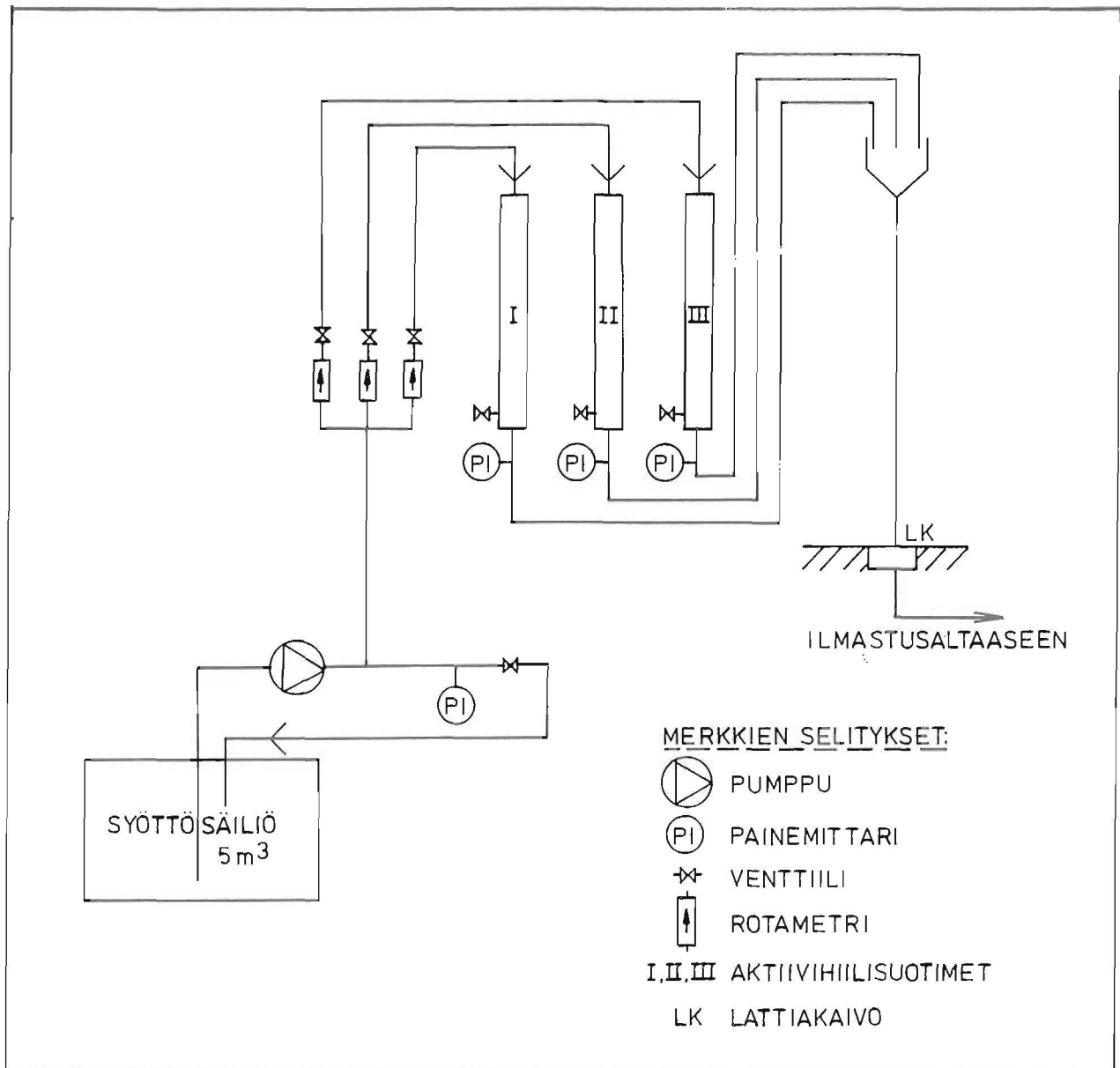
Aktiivihiilisuodatuskokeissa on käytetty Kärkölän likaantunutta pohjavettä, joka on otettu havaintopisteestä hp 102 syvyydeltä 17-19 m (Taulukko 1).

Taulukko 1. Syöttöveden laatu aktiivihiilisuodatuskokeissa (n=5).

Parametri	laatu	keskiarvo	keskihajonta
sameus		1.2	0.50
johtokyky	mS/m	37	0.40
pH		6.3	0.11
COD _{Mn}	mgO ₂ /l	15	1.6
COD _{Cr}	mgO ₂ /l	33	12
kok.N	mgN/l	0.57	0.31
kok.P	mgP/l	0.0078	0.0013
Fe	mgFe/l	0.34	0.23
SO ₄	mgSO ₄ /l	15	0.83
Mn	mgMn/l	0.38	0.0043
Cl	mgCl/l	47	1.3
TCP	mgTCP/l	20	2.1
TeCP	mgTeCP/l	40	3.6
PCP	mgPCP/l	2.2	0.13
CP	mgCP/l	62	4.8

Tutkimuksessa käytettiin kolmea rinnakkaista laboratoriokolonnia, joiden kunkin pituus oli yksi metri ja sisäläpimitta 59 mm (Kuva 1). Kukin kolonni varustettiin rotametrilla syöttövirtaaman säätämiseksi, mikä varmistettiin astiamittauksin. Kolonnit asennettiin Kärkölän jätevedenpuhdistamolle. Syöttövesi kuljetettiin puhdistamolle 5 m³ säiliössä ja kunkin säiliöllisen vesi analysoitiin (vrt. Taulukko 1).

Kuhunkin kolonniin asennettiin 1,5 kg aktiivihiiltä. Kokeen ensimmäisessä vaiheessa tutkittiin kolmen erilaisen aktiivihiilen puhdistuskykyä pintakuormalla 5 m/h (Taulukko 2). Koejakso oli 26.4 klo 10... 5.5 klo 9.30. Syöttösäiliö sijaitsi jätevedenpuhdistamorakennuksen ulkopuolella, joten käsitellyn pohjaveden lämpötilan voidaan olettaa nousseen alkuperäisestä (4-5 °C) vastaamaan ilman lämpötilaa. Koejaksolla se oli Launeen meteorologisella havaintoasemalla keskimäärin 6°C.



Kuva 1. Aktiivihiiლისუოდატუკსენ კოეჯარქესტელე.

Taulukko 2. Valmistajien ilmoitus tutkittujen aktiivihiiლისოინენ ominaisuuksista.

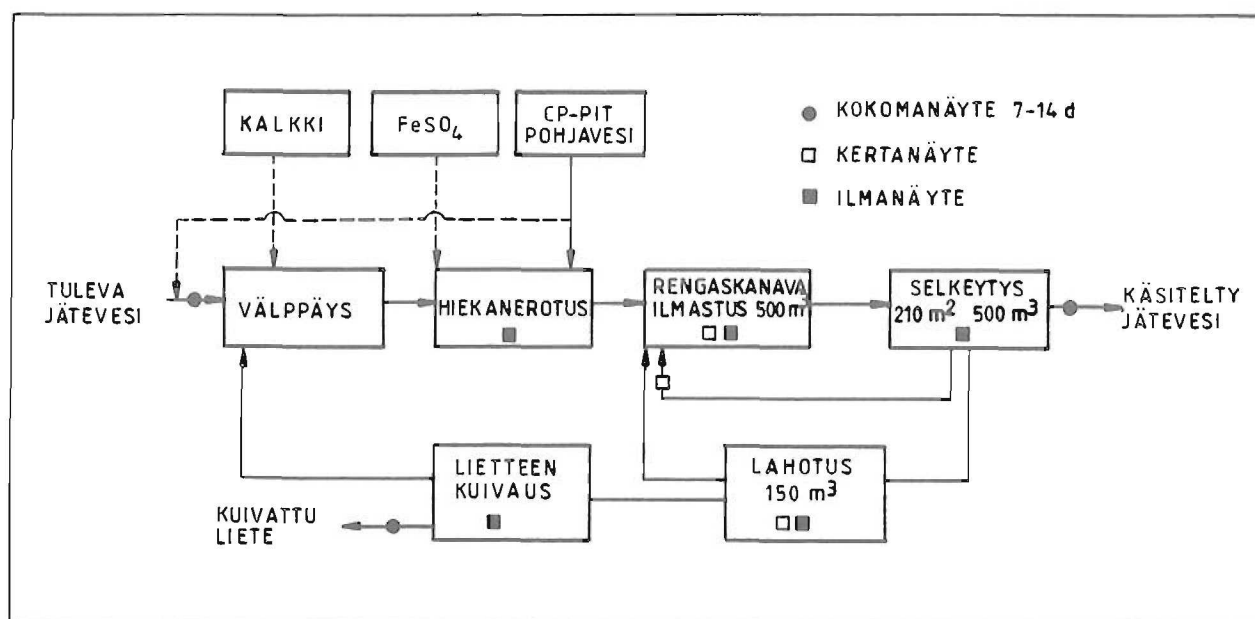
Suodin	Hiilityyppi	Valmistusaine	S_{DET} (m ² /g)	Tuhka (% m.p.)	Raekoko (mm)
1	granulaatti	kookospähkinä	n. 1000	4	0.5-2.5
2	pelletti	kookospähkinä	900-1100	-	n. 1.5
3	granulaatti	kivihiili	1000-1100	12	1.4

Kokeen toinen jakso toteutettiin valitulla kookospähkinähiilipelletillä kolmella eri pintakuormalla; 2.5, 5 ja 10 m/h. Syöttö pysäytettiin kolonnin läpi virranneen veden

kloorifenolipitoisuuden ylittäessä 10-20 mg/l, koska koe olisi muutoin voinut vaarantaa jätevedenpuhdistamon toiminnan. Koejakso oli 11.5 klo 10.30... 14.6 klo 7.00. Ilman keskilämpötila jakson aikana oli 10 °C.

2.2 Biologinen jätevedenpuhdistamo

Tutkimus tehtiin Kärkölän kunnan biologisella asumajätevedenpuhdistamolla. Puhdistamon virtauskaavio on esitetty kuvassa 2. Ylijäämäliete kuivataan kolmen kunnan yhteisellä siirrettävällä suotonauhapuristimella, minkä vuoksi jatkuva lietteen kuivaus ei ollut mahdollista. Puhdistamon mitoitussarvot on esitetty taulukossa 3. Vesioikeuden antamien raja-arvojen mukaan lähtevän jäteveden fosforipitoisuus ei saa ylittää 1,5 mg/l, eikä BOD₇-ATU 20 mg/l. Lisäksi biologisen hapenkulutuksen vähentämisen täytyy olla vähintään 85 %. Puhdistusprosessi on täyttänyt mainitut vaatimukset ennen tutkimuksen käynnistämistä vuosien 1987 - 1989 aikana.



Kuva 2. Kärkölän jätevedenpuhdistamon virtauskaavio ja näytteenottopisteet.

Tutkimuksessa pyrittiin käyttämään pohjavettä, jonka kloorifenolipitoisuus oli mahdollisimman vakaa. Vesi kuljetettiin 26.9.1989 - 12.8.1990 välisenä aikana siirtolavalle rakennetussa 5,8 m³ säiliössä jätevedenpuhdistamolle, jotta kuvan 2 mukaisesti prosessiin syötettävän kloorifenolin määrä olisi ollut yksiselitteinen. Kuljetussäiliöstä pumpattiin päivittäinen syöttömäärä erilliseen hanalla varustettuun säiliöön, josta se valui painovoimaisesti hiekanerotukseen kuvan 2 mukaisesti. Syöttömäärät olivat 26.9.-12.11.1989 250 l/d, 13.11.1989-11.2.1990 500 l/d ja 12.2.1990 alkaen vähintään 600 l/d. Tilavuudet tarkistettiin astiamittauksin. Elokuun 1990 alussa valmistui pumppukaivo, mistä alkaen kloorifenolipitoisen pohjaveden säiliökuljetuksesta luovuttiin ja likaantunut vesi pumpattiin suoraan viemäriverkoston kautta jätevedenpuhdistamolle. Kesän 1990 aikana pohjaveden syöttömäärä nostettiin 6,5 m³/d asti ja suurimmillaan syöttömäärä oli noin 10 m³/d kesän 1991- kevään 1992 aikana. Veden syöttö hiekanerotukseen kesti vuonna 1989 yhdestä kolmeen tuntiin ja 1.1.-12.8.1990 8-12 tuntia. Pohjaveden pumppauskaivon rakentamisen jälkeen

pohjavettä syötettiin prosessiin tasaisesti koko vuorokauden ajan. Pumpatun pohjaveden määrää seurattiin vesimittarilla, jonka oikeellisuus tarkistettiin toistuvasti astiamittauksin.

Taulukko 3. Kärkölän jätevedenpuhdistamon mitoitusarvot.

Parametri	Mitoitusarvo	
Keskimääräinen jätevesimäärä	MQ	= 2100 m ³ /d
Suurin jätevesimäärä	HQ	= 2700 m ³ /d
Suurin tuntivirtaama	q _{max}	= 200 m ³ /h
Mitoitusvirtaama	q _{dim}	= 145 m ³ /h
Biologinen hapenkulutus	BOD ₇	= 235 kgO ₂ /d
Kokonaisfosfori	P _{kok}	= 7.8 kgP/d
Kokonaistyppe	N _{kok}	= 44 kgN/d
Asukasmäärä	2600	henkeä

2.3 Näytteenotto

Aktiivihiilisuodatuksen puhdistustulosta seurattiin analysoimalla syöttöveden (Taulukko 1) lisäksi käsitelty vesi. Kolonnien alaosat varustettiin palloventtiileillä, joista voitiin ottaa kokeiden aikana noin 0.5 g suuruiset hiilinäytteet aktiivipinta-alamääritystä varten. Molempien koejaksojen lopuksi kolonnit tyhjennettiin ja aktiivihiilipanokset jaettiin ylä-, keski- ja alaosaan, joiden aktiivipinta-alamääritysten lisäksi määritettiin kunkin kloorifenolipitoisuus ainetaseen varmistamiseksi.

Jätevedenpuhdistamolla tehdyn kokeen näytteenottokohdat on esitetty kuvassa 2. Näytteet otettiin jokaisesta kuljetussäiliöllisestä. Mahdollisten häiriötilanteiden ja puhdistustulosten vaihtelun vuoksi tulevan ja lähtevän jäteveden näytteet otettiin 24 h kokoomanäytteinä automaattisella näytteenottomella. Näytteet pakastettiin päivittäin. Päivittäisistä näytteistä muodostettiin 25.9.-17.12.1989 välillä viikon kokoomanäytteitä ja tämän jälkeen 4.10.1990 asti kahden viikon kokoomanäytteitä. Kokoomanäytteet otettiin virtaamapainotteisina. Marraskuusta 1990 alkaen ns. seurantajaksolla puhdistustulosta seurattiin yhden vuorokauden kokoomanäyttein kerran kuukaudessa.

Kuivatun lietteen näytteet otettiin jokaisella kuivauskerralla ja kertanäytteistä muodostettiin kokoomanäytteet kuten tulevasta ja lähtevästä jätevedestäkin. Aktiivi- ja palautuslietteestä, lietevarastosta sekä marraskuusta 1990 alkaen myös kuivatusta lietteestä otettiin vain yksittäisiä näytteitä.

Jätevedenpuhdistamon ilmasta kloorifenolinäytteitä otettiin Melcerin ja Bedfordin (1988) tuloksiin perustuen vain kerran. Ilmanäytteet kerättiin XAD-2 hartsiputkiin SKC-pumpuilla. Näytteenottotilavuus vaihteli 1.3-1.5 l/min. Näytteenottoaika muoviverholla erotetussa ilmastusharjakatoksessa ja esiselkeytyksen yläpuolisessa tilassa oli 20 tuntia sekä selkeytysaltaan, lietevaraston ja lietteenkuivauksen yhteydessä kuusi tuntia. Näytteenoton yhteydessä arvioitiin näytteenottotilan ilmanvaihto.

2.4 Analysointi

Aktiivihielestä tehtiin aktiivipinta-alamääritys (S_{BET} , Specific Surface Area) Brunauerin, Emmetin ja Tellerin menetelmällä nestetypen lämpötilassa typen adsorptiosta suhteellisen paineen arvoilla 0.05-0.30.

Jätevesivirtaaman lisäksi puhdistamolla mitattiin päivittäin selkeytysaltaan näkösyvyys, aktiivilietteen ja palautuslietteen laskeumat (1/2 h), tulevan jäteveden ja aktiivilietteen pH, sekä tulevan ja lähtevän jäteveden lämpötila. Tulevasta ja lähtevästä jätevedestä 1-2 viikon kokoomanäytteistä standardimenetelmin tehdyt määritykset on esitetty taulukossa 4. Myös kuivatun lietteen kuiva-ainepitoisuus määritettiin sekä aktiivilietteen ja palautuslietteen kiintoainepitoisuus, hehkutusjäännös ja haihdutusjäännös.

Taulukko 4. Analyysimenetelmät (SFS = Suomen standardisoimisliitto).

Analyysi	Referenssi
Alkaliniteetti	SFS 3005
Ammoniumtyppi	SFS 3043
Biologinen hapenkulutus (BOD_7)	SFS 3019
Kemiallinen hapenkulutus (COD_{Cr})	SFS 3020
Kemiallinen hapenkulutus (COD_{Mn})	SFS 3036
Rauta	SFS 3028
Liuennot rauta	SFS 3028, SFS 3037
pH	SFS 3021
Liuennot fosfori	SFS 3025, SFS 3037
Kiintoaine	SFS 3037
Kokonaistyyppi	1)
Kokonaisfosfori	SFS 3026

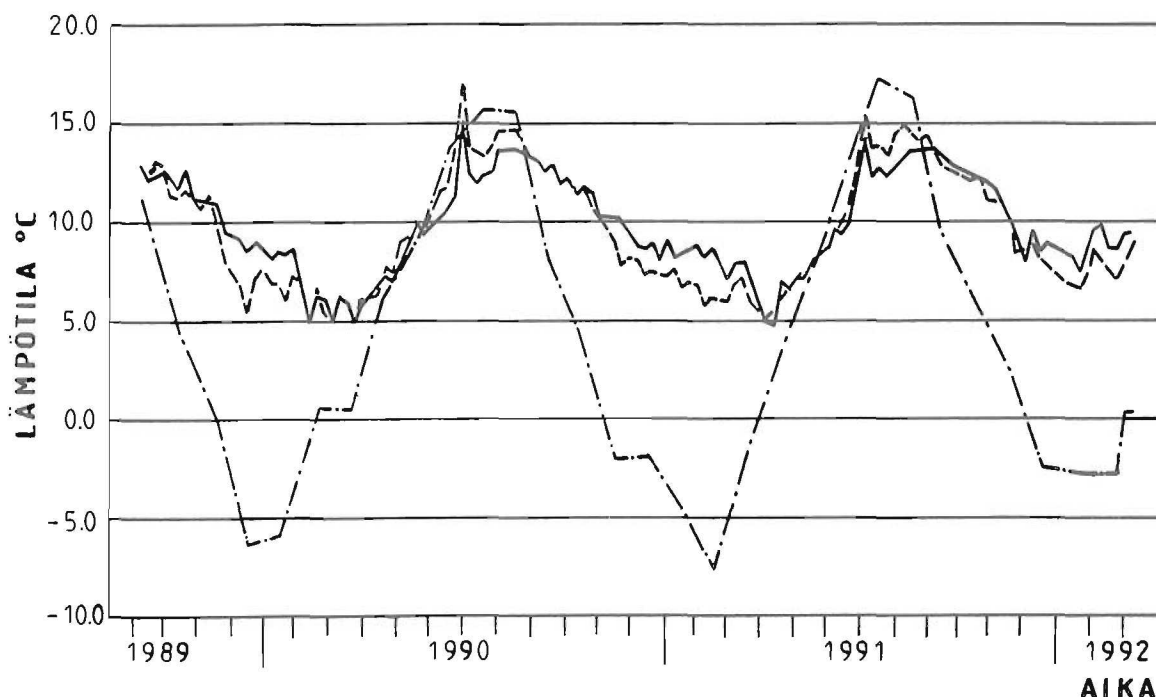
¹⁾ Vesihallinnon tieteellinen neuvottelukunta 1975

Kaikki kloorifenolinäytteet analysointiin sekä aktiivihie- että jätevedenpuhdistamokokeessa Perkin-Elmer 8700 kaasukromatografilla käyttäen EC-detektoria (350 °C) ja kapillarikolonnia NB 54 (350 °C). Jätevedenpuhdistamolla saatujen tulosten luotettavuus varmistettiin analysoimalla samat näytteet 4.9.1989-11.3.1990 välisenä aikana myös Hewlett-Packard 5859 kaasukromatografilla, jossa oli massaselektiivinen detektori (Hewlett-Packard 5970 / 250 °C) ja DB 5 kapillaarikolonne (100 °C). Kloorifenoleiden lisäksi myös kloorianisolit, -guajakolit ja -katekolit analysoitiin viimeksi mainitulla menetelmällä. Sisäisenä standardina käytettiin 2,3,6-trikloorifenolia ja 2,4,6-tribromifenolia. Kuivatun lietteen näyte (1-2 g) esikäsiteltiin

uuttamalla se 50 ml 0.1 M kaliumkarbonaattia. Kloorifenolien, -anisolien, -guajakolien ja -katekolien määrittämisraja oli tulevassa ja lähtevässä jätevedessä $0.1 \mu\text{g/l}$ sekä lietteessä 0.05 mg/kg ka . Ennen ilmanäytteiden analysointia näytteet esikäsiteltiin uuttamalla XAD-hartsin absorboituneet kloorifenolit etyyliasetaattiin (20 ml). Näytteitä liuotettiin 12 tuntia ennen analysointia.

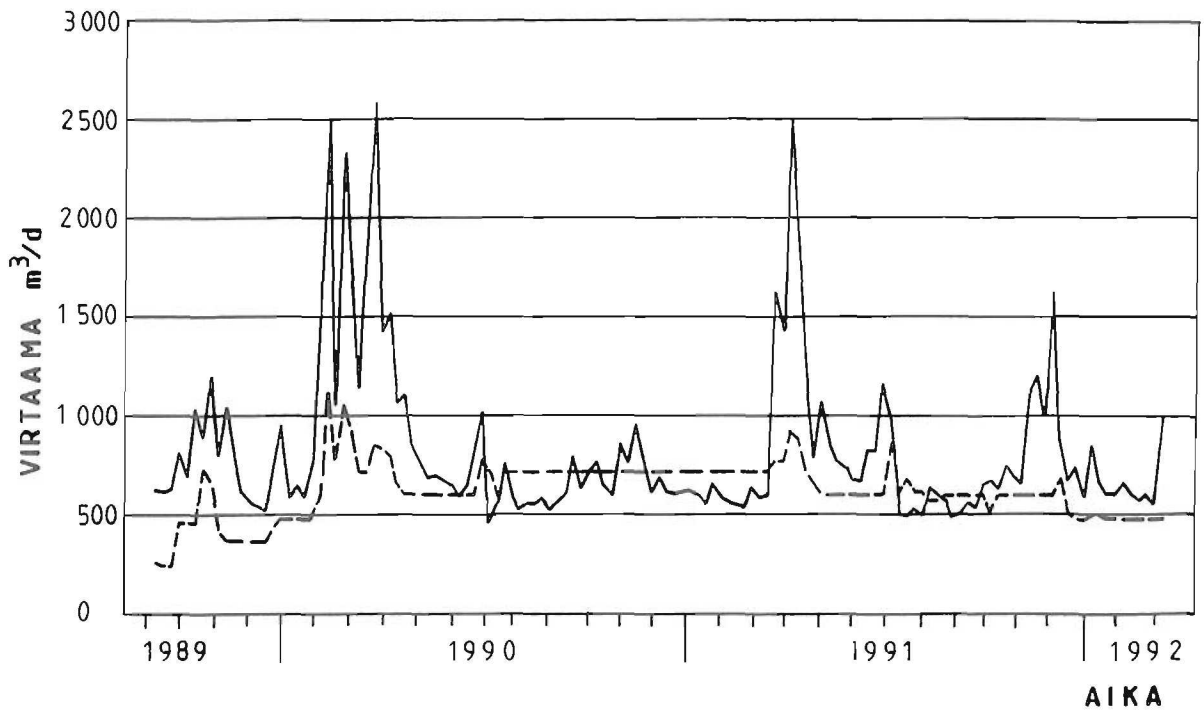
2.5 Jätevedenpuhdistamon prosessista riippumattomat parametrit

Tulevan ja lähtevän jäteveden lämpötilat seurasivat vuodenaajoittaisia ilman lämpötiloja (kuva 3). Alimmillaan jäteveden lämpötila oli keväällä $4 - 5^\circ\text{C}$. Kesällä jäteveden tyypillinen lämpötila oli 15°C . Pakkaskausina lähtevän veden lämpötila laski 1-3 astetta tulevan veden lämpötilaan verrattuna.



Kuva 3. Tulevan (-) ja lähtevän (--) jäteveden lämpötilojen viikkokeskiarvo Kärkölän jätevedenpuhdistamolla sekä ulkoilman (.-.) kuukausittainen keskilämpötila Launeen meteorologisella asemalla 4.9.1989- 3.3.1992.

Jätevesivirtaama vaihteli vallinneiden ilmasto-olosuhteiden mukaan, minimin ollessa $500 \text{ m}^3/\text{d}$ (kuva 4). Virtaamahuippujen yhteydessä puhdistamon mitoitusvirtaama ylitettiin. Jäteveden viipymä ilmastus- ja selkeytysaltaassa oli normaalisti noin 20 tuntia. Virtaamahuippujen aikana jäteveden viipymä oli vain 5 tuntia ja minimivirtaaman aikana jopa 50 tuntia. Selkeytysaltaan pintakuorma oli tyypillisesti $0,15 \text{ m}^3/\text{h}$, maksimipintakuorma oli puolestaan $0,7 \text{ m}^3/\text{h}$.



Kuva 4. Tulevan jäteveden (-) ja palautuslietteen (--) virtaamien viikkokeskiarvo Kärkölän jätevedenpuhdistamolla 4.9.1989- 4.3.1992.

3 TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU

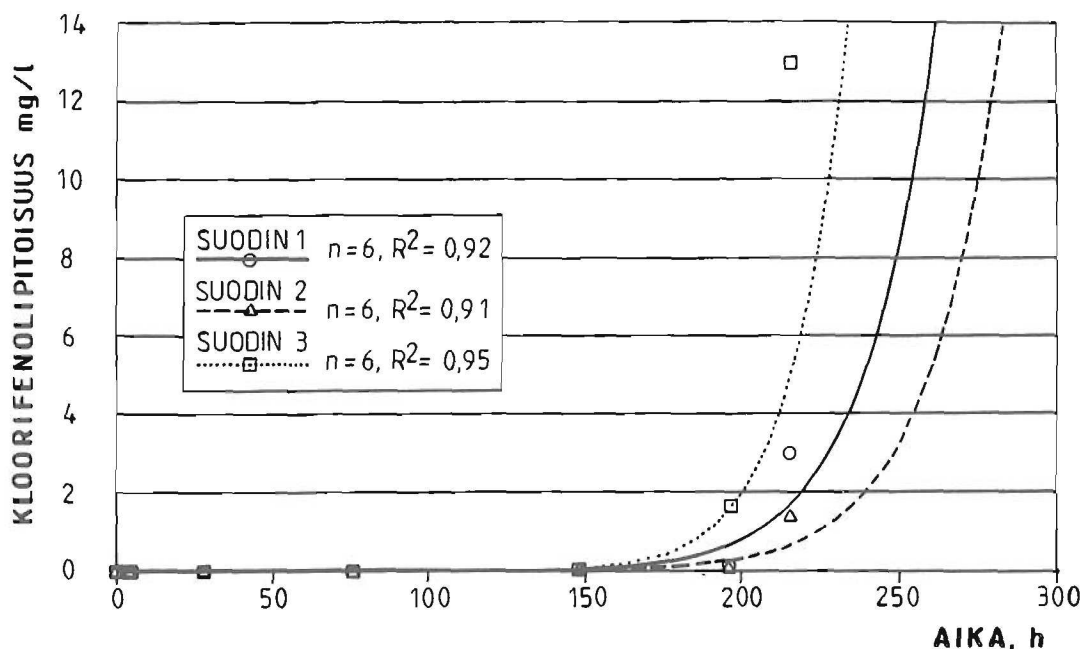
3.1 Aktiivihiilisuodatus

3.1.1 Esitutkimus

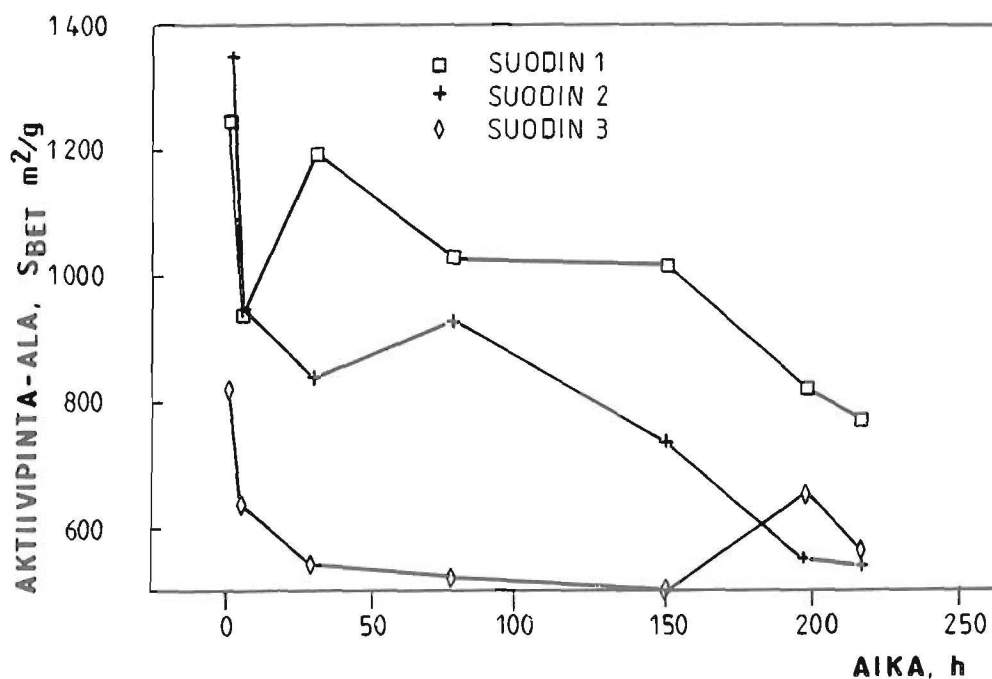
Ensimmäisessä koejaksossa todettiin paras puhdistustulos saavutettavan suotimen 2 kookospähkinähiilipelletillä (kuva 5), jolla oli suotimien pohjaventtiilistä otetuissa näytteissä koejakson alussa myös suurin aktiivipinta-ala $1345 \text{ m}^2/\text{g}$, mutta toisaalta koejakson lopussa pienin $540 \text{ m}^2/\text{g}$ (kuva 6). Kokeen lopussa koko aktiivihiilipatsaasta eri korkeuksilta otetuissa näytteissä kookospähkinähiilipelletin aktiivipinta-ala oli kuitenkin suurin (Taulukko 5), joten se valittiin käytettäväksi jatkotutkimuksissa. Kivihiilestä valmistetun aktiivihiilen aktiivipinta-ala oli pienin ja tuhkapitoisuus suurin, joten heikoin puhdistustulos oli johdonmukaista (vrt. Diamadopoulos ym. 1992).

Taulukko 5. Aktiivihiilen aktiivipinta-alat koejakson lopussa 5.5.1991 eri korkeuksilla.

Näytteenotto kohta	Aktiivipinta-ala (m^2/g) suotimessa		
	1	2	3
yläosa	467	463	186
keskiosa	618	645	504
alaosa	755	772	463



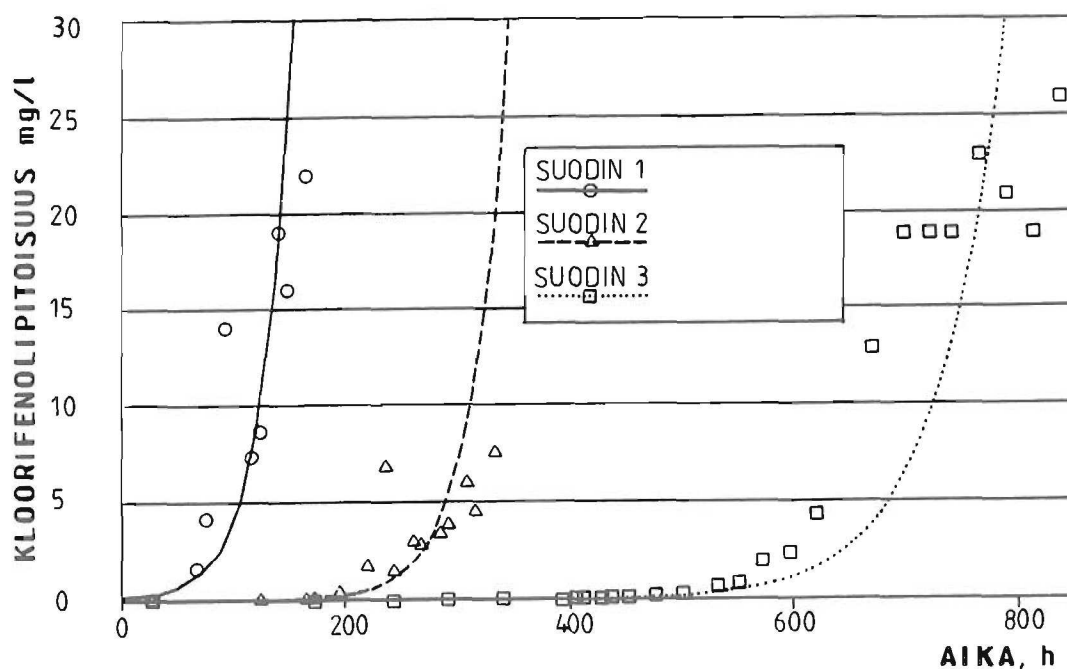
Kuva 5. Aktiivihiilikäsittelyn veden kloorifenolipitoisuus koejaksolla 26.4.-5.5.1991; syöttöveden kloorifenolipitoisuus 61 mg/l 96 tuntia ja sen jälkeen 55 mg/l.



Kuva 6. Aktiivihiilen aktiivipinta-alat koejaksolla 26.4. - 5.5.1991.

3.1.2 Kloorifenolin puhdistustulos

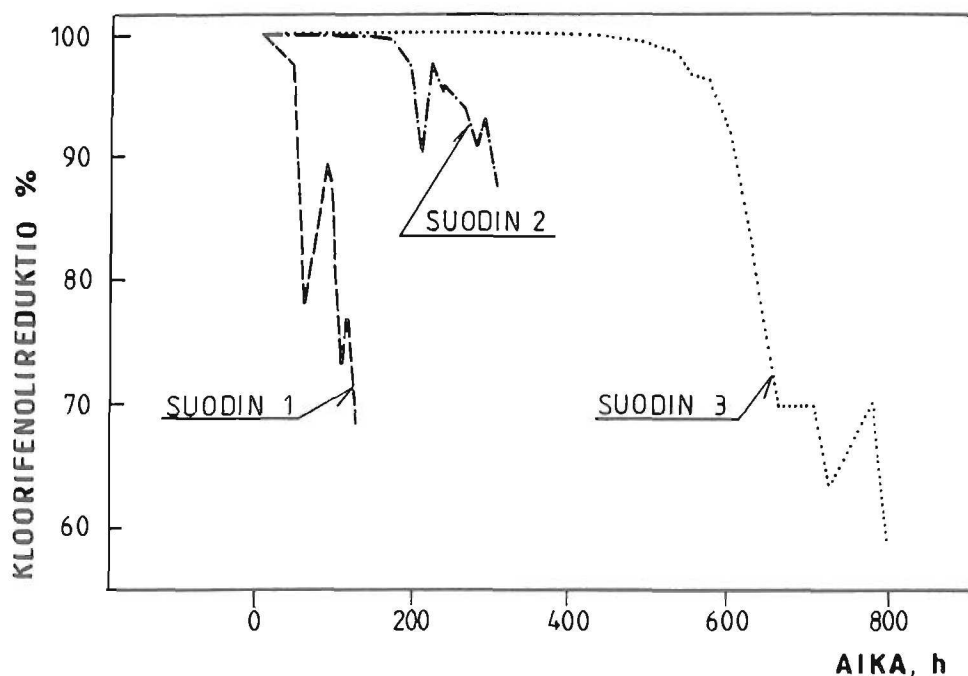
Toisella koejaksolla todettiin pienen pintakuorman myönteinen vaikutus puhdistustulokseen (kuva 7, Taulukko 6), mikä lyhyemmän kontaktiajan lisäksi aiheutuu osin kanavoitumisesta. Tulos on yhtenevä useiden aiempien tutkimustulosten kanssa (esim. Speth ja Miltner 1990). Tutkimustulosten perusteella 99 % puhdistusteho kloorifenolin suhteen on helposti saavutettavissa pintakuormalla 2.5-5 m/h (kuva 8).



Kuva 7. Aktiivihiilikäsittelyn veden kloorifenolipitoisuus koejaksolla 11.5.-14.6.1991; syöttöveden kloorifenolipitoisuus 70 mg/l 92-236 tuntia kokeen alusta ja muutoin 63 mg/l.

Taulukko 6. Aktiivihiilisuodatetun veden kloorifenolipitoisuuden (y) ja suodatusajan (x) välinen riippuvuus $y = a \cdot e^{bx}$ (a,b=vakioita) jakeittain eri pintakuormilla koejaksolla 11.5.-14.6.1991.

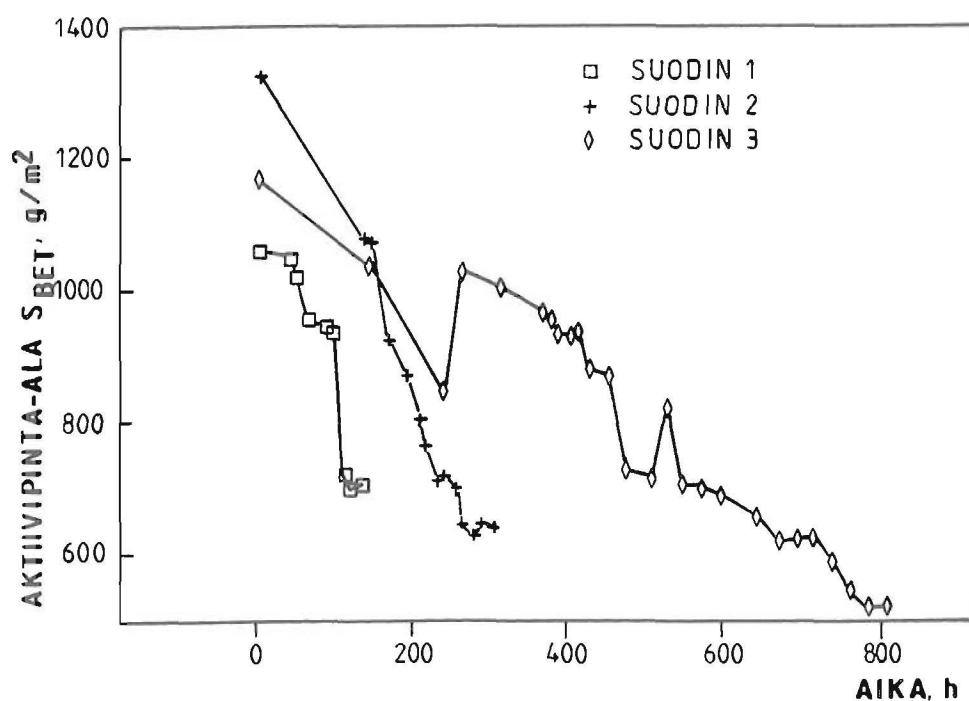
Yhdiste	Pintakuorma (m/h)	n	a	b	R ²
TCP	10	9	3.56	0.0369	0.73
TCP	5	15	-2.20	0.0333	0.88
TCP	2.5	26	-5.16	0.0188	0.87
TeCP	10	9	4.24	0.0353	0.78
TeCP	5	15	-1.37	0.0324	0.91
TeCP	2.5	26	-3.44	0.0165	0.89
PCP	10	9	0.44	0.0413	0.90
PCP	5	15	-4.16	0.0309	0.94
PCP	2.5	26	-5.58	0.0142	0.85
CP	10	9	4.65	0.0366	0.78
CP	5	15	-0.94	0.0325	0.91
CP	2.5	26	-3.27	0.0172	0.88



Kuva 8. Kloorifenolireduktio aktiivihiilisuodattimissa koejaksolla 11.5.-14.6.1991.

3.1.3 Aktiivipinta-ala

Aktiivihiilen ominaispinta-ala pienenee suurella pintakuormalla suhteessa nopeammin kuin pienellä pintakuormalla (Kuva 9). Koejakson lopussa eri korkeuksilta suodinta mitatut ominaispinta-alat viittaavat myös kanavoitumiseen suurella pintakuormalla (Taulukko 7).



Kuva 9. Aktiivihiilen aktiivipinta-alat koejaksolla 11.5. - 14.6.1991.

Taulukko 7. Aktiivihiilen aktiivipinta-alat koejakson lopussa 14.6.1991 eri korkeuksilla.

Näytteenotto kohta	Aktiivipinta-ala (m ² /g) suotimessa		
	1	2	3
yläosa	485	490	527
keskiosa	570	600	631
alaosa	481	608	568

3.1.4 Kloorifenolin adsorptio

Tutkimuksen ensimmäisessä vaiheessa pyrittiin valitsemaan käyttökelpoisin aktiivihiililaatu, mutta aktiivihiilen adsorptiota ei pyritty maksimoimaan. Toisella koejaksolla saavutettiin adsorptioaste 180-230 g kloorifenolia/ kg aktiivihiiltä (Taulukko 8). Syöttö lopetettiin puhdistustehon ollessa 58-87 %, joten käytännössä kaksivaiheisella aktiivihiilisuodatuksella saavutetaan em. korkeampi adsorptioaste. Kloorifenolianalyysin tarkkuus (± 10 %) huomioon ottaen syötetyn ja käsitellyn veden sekä aktiivihiilen kloorifenolipitoisuuden perusteella määritetty adsorptio kuhunkin aktiivihiilipanokseen olivat yhteneviä ensimmäisen koejakson tulosten kanssa kivihiilipohjaista aktiivihiiltä lukuunottamatta.

Aineiden pidättymistä aktiivihiileen kuvaa kokeellisesti määritetty adsorptioisotermi, joka osoittaa aktiivihiileen adsorpoituneen ainemäärän ja sitä ympäröivässä nesteessä olevan pitoisuuden suhdetta (Verschueren 1983). Ilmiötä kuvataan yleisesti Freundlichin yhtälöllä (1) ja aktiivihiili/vesijakaantumissuhteella (2):

$$x/m = KC^{1/n} \quad (1)$$

$$P_{AC} = (x/m)/C \quad (2)$$

x = aktiivihiileen adsorpoitunut ainemäärä (mg)

m = aktiivihiilen paino (kg)

K = Freundlichin jakautumiskerroin (1/kg)

C = aineen pitoisuus ympäröivässä nesteessä (mg/l)

n = dimensioton parametri

P_{AC} = aktiivihiili/vesijakaantumiskerroin

Freundlichin jakautumiskerroin K ja parametri $1/n$ ovat ainekohtaisia ja ne riippuvat myös mm. hiilen ominaisuuksista, hiilen hävikistä, lämpötilasta ja aineen pitoisuuksista (esim. Speth ja Miltner 1990). Aineen adsorptio tehostuu molekyyli-painon ja klooriatomien määrän kasvaessa sekä liukoisuuden pienetessä (Verschueren 1983), mikä vastaa Kärkölässä toteutetun tutkimuksen keskiarvotuloksia (Taulukko 9).

Aktiivihiilen käyttökelpoisuuteen vaikuttaa merkittävästi käsiteltävän veden kloorifenolipitoisuuden ja muiden adsorpoituvien aineiden pitoisuuksien suhteen edullisuus (Taulukko 1), kuten saha-alueilla yleensä. Aktiivihiileen adsorpoituneista aineista suurin osa on kloorifenoleita (Taulukot 8 ja 10).

Taulukko 8. Aktiivihiilestä koejakson lopussa mitattujen pitoisuuksien perusteella (A) sekä taulukon 6 yhtälöillä ja syöttöveden pitoisuuksien perusteella koejakson lopputilanteeksi (B) ja ekstrapoloimalla kokonaiskapasiteetiksi (C) laskettu kloorifenolin adsorptioaste.

Aktiivihiili Valmistusaine	Tyyppi	Pinta- kuorma (m/h)	Koe- jakso	Kloorifenolia g/aktiivihiiltä		
				A	B	C
Kookospähkinä	Granulaatti	5	I	95	113	
Kookospähkinä	Pelletti	5	I	113	113	
Kivihiili	Granulaatti	5	I	37	113	
Kookospähkinä	Pelletti	10	II	197	177	180
Kookospähkinä	Pelletti	5	II	189	195	203
Kookospähkinä	Pelletti	2.5	II	201	227	227

Taulukko 9. Eri kloorifenolijakeiden molekyylipaino (M), aktiivihiili/vesijakaantumiskerroin (P_{AC}) ja vesiliukoisuus (S) (Verschueren 1983) sekä osuus keskimäärin syöttövedessä, aktiivihiilessä ja käsitellyssä vedessä koejaksolla 11.5.-14.6.1991.

Aine	M	$\log P_{AC}$	$\log S$	osuus (%)		
				syöttövesi (n=3)	aktiivihiili (n=9)	käsitelty vesi (n=48)
TCP	197.44	4.5-5.2	5.9	33.1	30.1	37.6
TeCP	231.88	-	-	63.5	66.6	59.9
PCP	266.32	4.6-5.5	4.1	3.4	3.3	2.5

Taulukko 10. Aktiivihiilisuodatetun veden laatu (n=7) sekä aktiivihiileen adsorpoituneiden aineiden määrä (g/kg aktiivihiiltä) ja adsorptioaste koejaksolla 11.5. - 14.6.1991

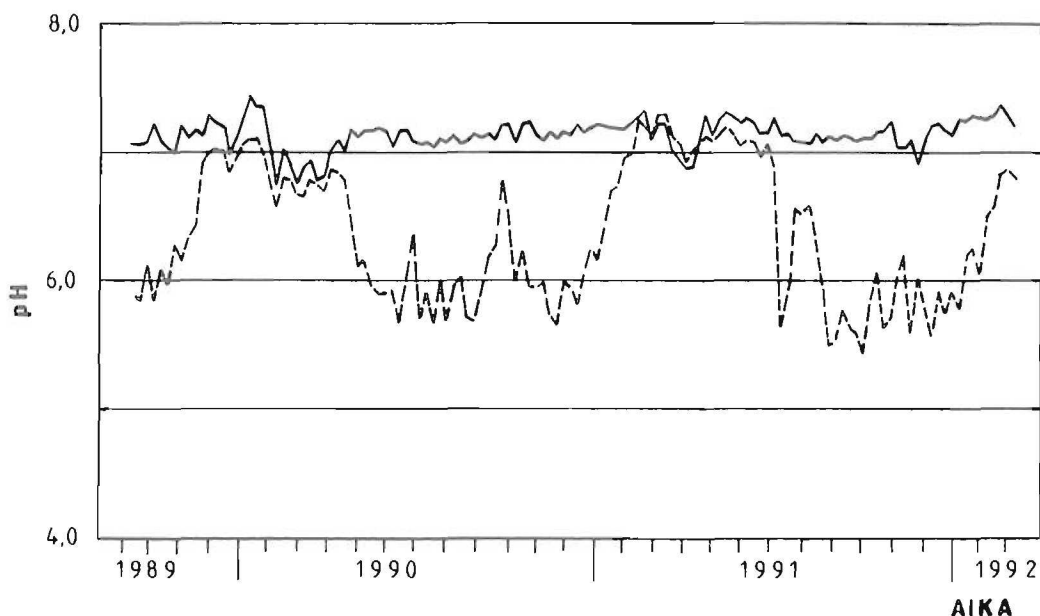
Parametri	Veden laatu (mg/l)		Adsorptio	
	\bar{x}	s	(g/kg)	(%)
COD _{Mn}	3.4	1.2	38	79
COD _{Cr}	23	4.4	33	35
kok.N	0.43	0.29	0.82	36
kok.P	0.007	0.003	0.003	13
Fe	0.12	0.094	0.80	69
SO ₄	18	1.1	1.9	3.8
Mn	0.36	0.025	0.16	13
Cl	47	0.49	11	7.4

3.2 Biologinen jätevedenpuhdistamo

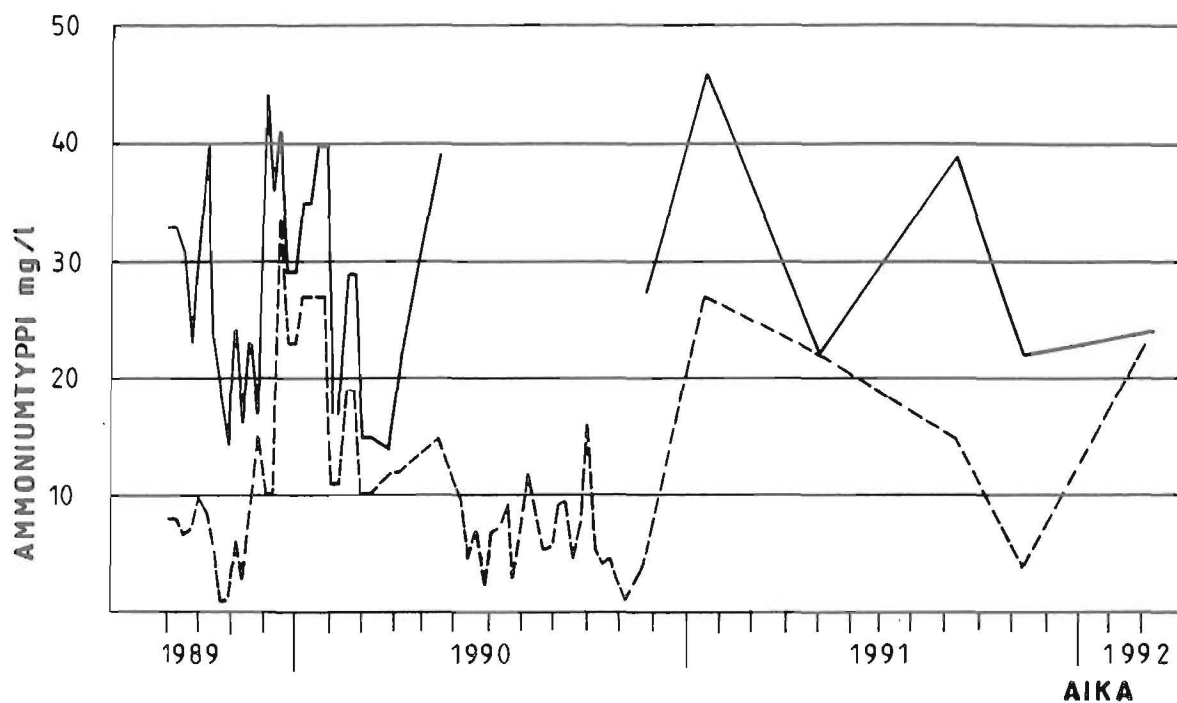
3.2.1 Puhdistusprosessin ohjausparametrit

Ilmastusaltaan pH oli kesäisin nitrifikaation vaikutuksesta alhainen (kuva 10). Nitrifikaatio vaikutti myös lähtevän jäteveden ammoniumtyyppipitoisuuteen (kuva 11). Nitrifikaatio heikkeneminen ja lähes loppuminen sijoittui ajanjaksoon, jolloin tulevan veden lämpötila laski ja kloorifenolin annostusta lisättiin. Lämpötilan noustessa keväällä 1990 ja 1991 nitrifikaatio alkoi uudelleen huolimatta kloorifenolin annostuksen lisäämisestä. 11.9.1990 alkaen puhdistamolla syötettiin rakennuskalkkia ilmastusaltaan alkaliniteetti- ja pH-arvon kohottamiseksi 0-40 kg/d tarpeen mukaan. Ammoniumtyypin poisto käy ilmi myös lähtevän veden alkaliniteetistä, joka oli seurantajaksolla keskimäärin 1.3 mg/l ja pienimmillään 0.17 mg/l. Luenneen hapen määrä ilmastusaltaassa pidettiin korkeana tutkimuksen aikana ($n=10$, $x=5.2$, $\text{pienin}=1.2$ ja $\text{suurin}=7.8$ mg/l), mutta systemaattista hapen mittausta ei ollut.

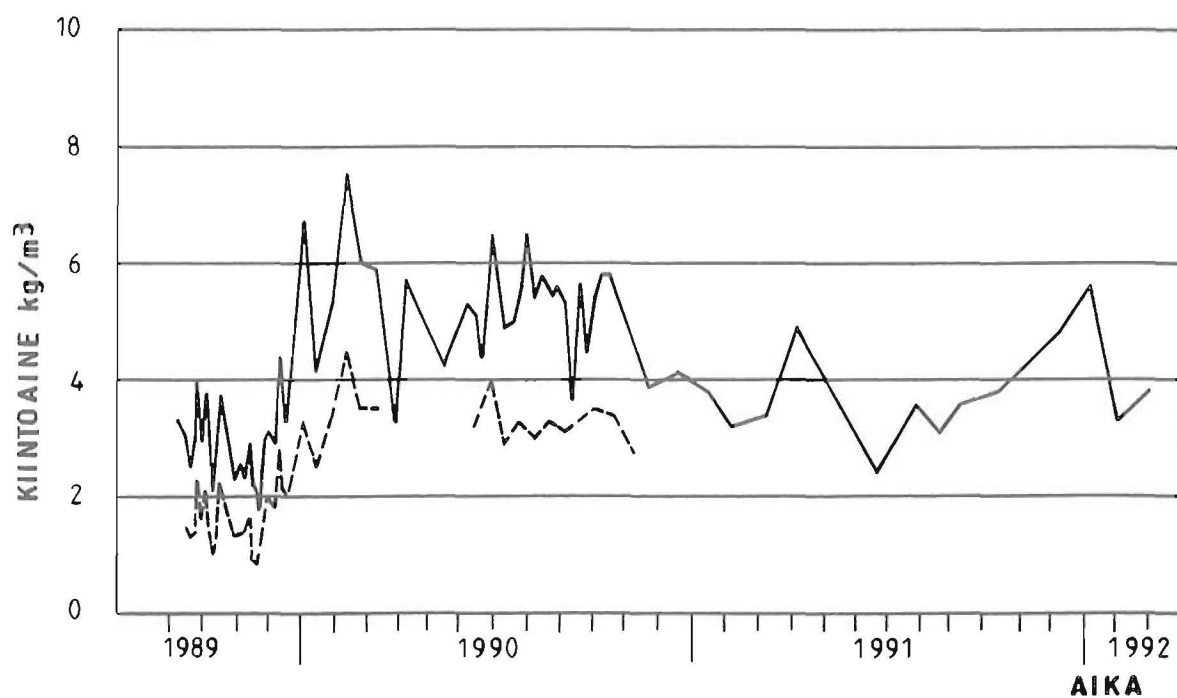
Palautuslietteen määrä jätevedenpuhdistamolla oli ensimmäiset 35 viikkoa keskimäärin 75 % tulevan jäteveden virtausmäärästä, josta se nousi ollen loppuajan tyypillisesti 100-125 %. Palautuslietteen määrä pidettiin puhdistamolla alhaisena, koska puhdistamolla ei ollut käytettävissä erillistä lietteen tiivistämöä ja ylijäämäliete otetaan suoraan selkeyttämöstä. Ilmastusaltaan lietepitoisuutta (MLSS) ja ilmastusaltaan lietteen orgaanisen aineen (MLVSS) pitoisuutta yritettiin lisätä tutkimuksen alussa, mutta nitrifikaatio rajoitti tätä aikomusta. Nitrifikaation lakattua MLVSS nousi arvoon 4 kg/m³ (Kuva 12). Lieteikä laskettiin ilmastusaltaan kiintoainepitoisuuden ja ylijäämälietteen suhteena. Vertailukelpoisuuden vuoksi lieteiän laskennassa olisi syytä käyttää ensisijaisesti lietteen orgaanisen aineen pitoisuutta, sillä lietteen epäorgaaninen osuus sisältää myös saostuskemikaalina käytettyä ferrosulfaattia. Lieteikä saatiin tyydyttävälle tasolle 15 viikossa tutkimuksen alusta (Kuva 13). Toisaalta lietteen kuivaukseen liittyvät ongelmat syksyllä 1990 nostivat lieteiän erittäin korkealle ja heikensivät puhdistustulosta. Vuoden 1991 - 1992 aikana lieteikä on ollut ajoittain alhainen; 5 - 10 d. Lietteen laskeuma-arvot (Kuva 14) ovat käyttökelpoisia jätevedenpuhdistamon prosessin ohjauksessa yleensä, mutta kloorifenolin puhdistustuloksen kannalta merkittävän lieteiän laskenta edellyttäisi kiintoainemittausta.



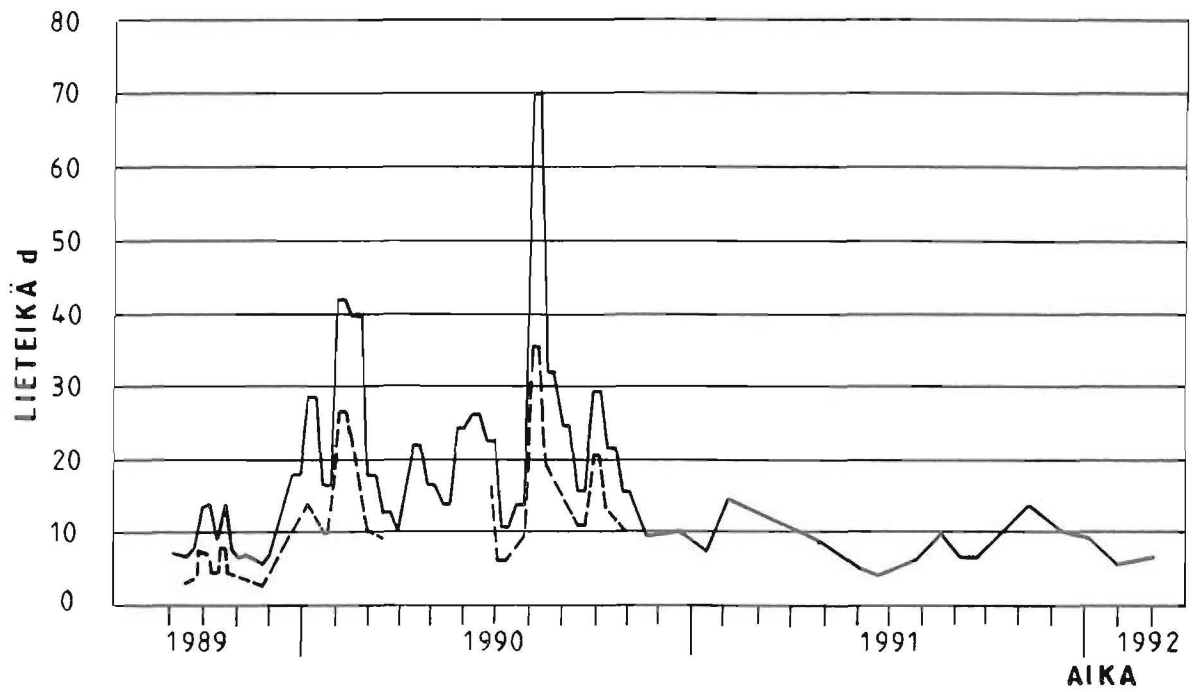
Kuva 10. Tulevan jäteveden (-) ja ilmastusaltaan (--) pH:n viikkokeskiarvot Kärkölän jätevedenpuhdistamolla 4.9.1989-4.3.1992.



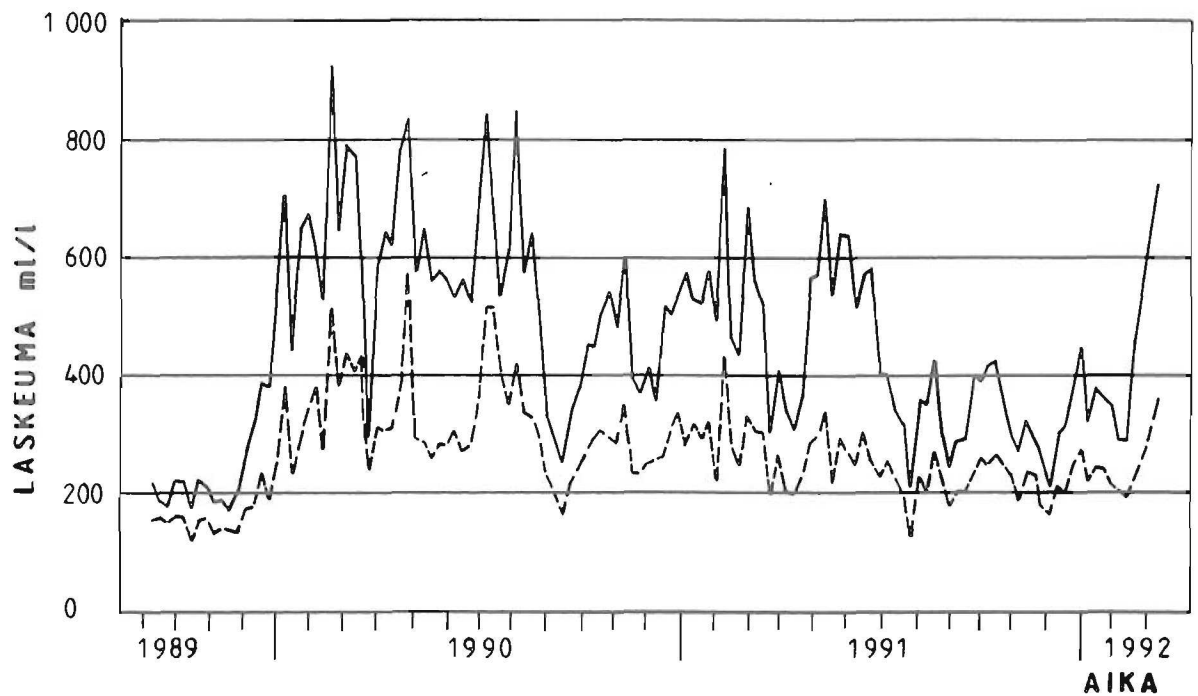
Kuva 11. Tulevan (-) ja lähtevän (--) jäteveden ammoniumtyppipitoisuus Kärkölän jätevedenpuhdistamolla 4.9.1989-4.3.1992.



Kuva 12. Ilmastusaltaan MLSS (-) ja MLVSS (--) -pitoisuudet Kärkölän jätevedenpuhdistamolla 4.9.1989-4.3.1992.



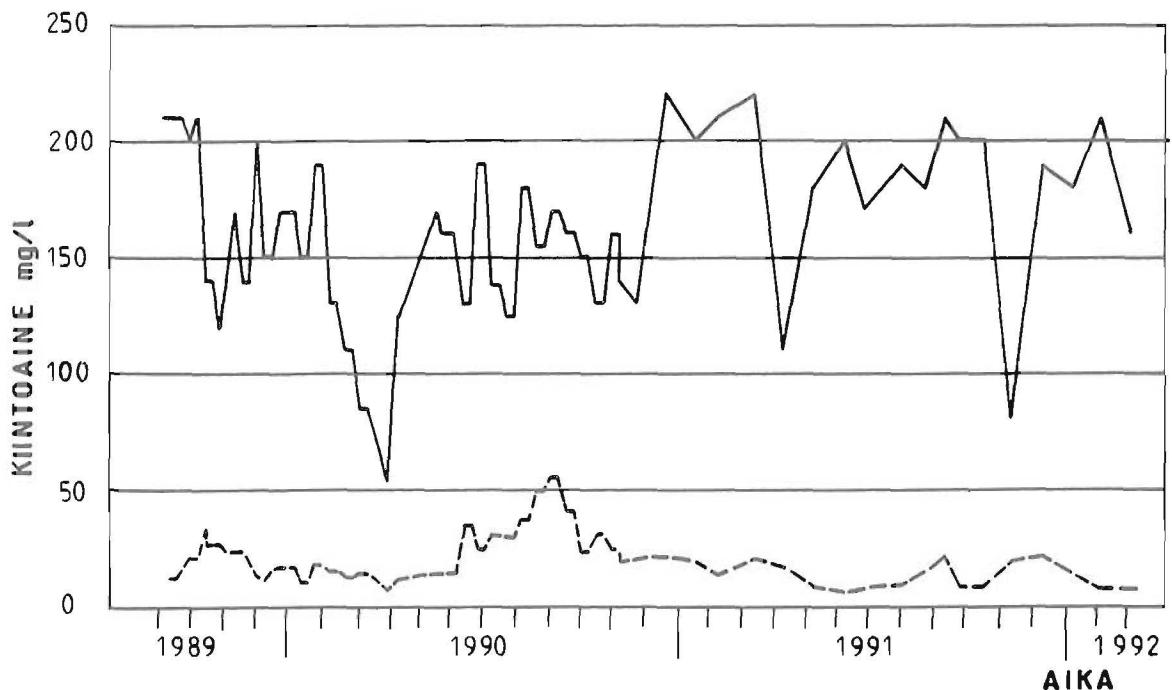
Kuva 13. Lieteikä MLSS (-) ja MLVSS (--) -pitoisuuksien mukaan laskettuna Kärkölän jätevedenpuhdistamolla 4.9.1989-4.3.1992.



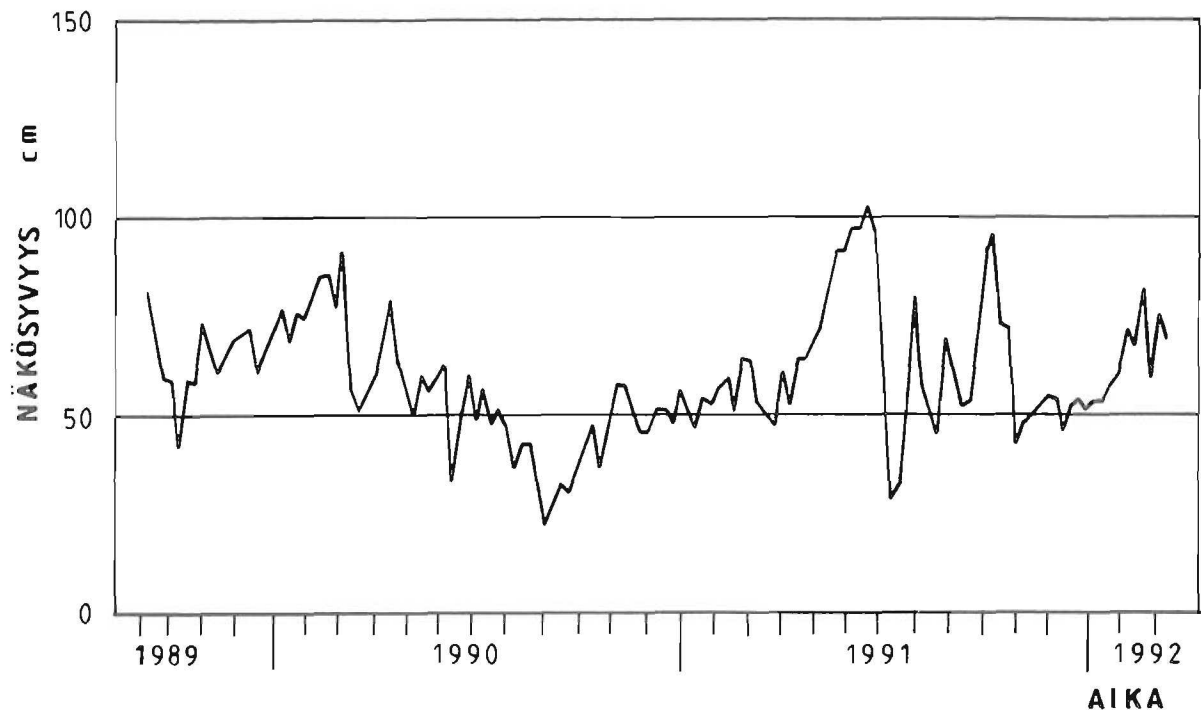
Kuva 14. Ilmastusaltaan 1/2 h (-) ja 2 h (--) laskeuman viikkokeskiarvot Kärkölän jätevedenpuhdistamolla 4.9.1989 - 4.3.1992.

Puhdistusprosessin ongelmat johtuvat ilmastusaltaan alhaisesta pH:sta (kuva 10), kuivauslaitteiston puuttumisesta 11.7. - 6.8.1990 välisenä aikana sekä kuivaamattoman ylijäämälietteen käytöstä 31.8.1990 lähtien. Lisäksi viemäriverkostoon joutunut öljy lisäsi 3.3. ja 22.-23.9.1990 kiintoainemäärää lähtevässä jätevedessä (Kuva 15). Mainitut ongelmat vaikuttivat myös selkeytysaltaan näkösyvyyteen, joka oli parhaimmillaan tammi-maaliskuussa 1990 noin 100 cm ja huonoimmillaan elokuussa 1990 noin 25 cm (Kuva 16). Öljyn haittavaikutukset aktiivilietteen laatuun olivat Kärkölen jätevedenpuhdistamolla ilmeiset, mutta toisaalta Jank ja Fowlie (1980) saavuttivat hyvän kloorifenolin puhdistustehon (40-58 %) tulevan jäteveden korkeasta öljypitoisuudesta huolimatta.

Tässä tutkimuksessa olosuhteet ovat selvästi erilaisia kuin muissa samaa aihetta käsittelevissä tutkimuksissa. Monet tutkimukset on raportoitu puutteellisesti ja tämän vuoksi tuloksia ei voida kaikilta osin vertailla. Kirjallisuudessa esitetyt pilot-tutkimukset voidaan olettaa tehdyn huoneen lämpötilassa. Tässä tutkimuksessa lämpötila oli alhainen, jolloin mikrobitoiminta hidastuu. Myös Peträsekin ym.(1983) tutkimuksessa esiintyi merkitsevästi nitrifikaatiota.



Kuva 15. Tulevan (-) ja lähtevän (--) jäteveden kiintoainepitoisuus Kärkölen jätevedenpuhdistamolla 4.9.1989- 4.3.1992.



Kuva 16. Selkeytysaltaan näkösyvyyden viikkokeskiarvo Kärkölä jätevedenpuhdistamolla 4.9.1989- 4.3.1992.

3.2.2 Hapenkulutus ja ravinteiden poisto

Kärkölä jätevedenpuhdistamon ensisijaisena tehtävänä on saavuttaa vesioikeuden asettama korkea $BOD_{7:n}$ ja fosforin puhdistustaso. Varsinaisen tutkimusjakson aikana $BOD_{7:n}$ ja kemiallisen hapenkulutuksen ja fosforin puhdistustasot olivat tyydyttävät (Taulukko 11). Häiriöt puhdistusprosessissa elo - syyskuussa 1990 nostivat kuitenkin lähtevän jäteveden fosforipitoisuutta. Puolitoista vuotta kestäneellä seurantajaksolla vesioikeuden asettamat puhdistusvaatimukset saavutettiin jokaisella näytteenotokerralla (Taulukko 12) samanaikaisesti suuren kloorifenolikuormituksen ja -reduktion kanssa.

Taulukko 11. $BOD_{7:n}$, kemiallisen hapenkulutuksen, fosforin, typen ja ammoniumtypen puhdistustulokset Kärkölä jätevedenpuhdistamolla 4.9.1989 - 4.11.1990.

	Yksikkö	BOD_7	COD_{Cr}^*	P_{kok}	N_{kok}	NH_4-N^*
Tuleva jätevesi	mg/l	135	272	8.3	49	28
Lähtevä jätevesi	mg/l	9.3	49	0.83	32	12
Poistuma	%	93	82	90	35	58

* arvot 4.9.1989 - 11.3.1990

Taulukko 12. BOD₇:n ja fosforin puhdistustulokset (n=18) Kärkölän jätevedenpuhdistamolla 5.11.1990-4.3.1992 sekä vesioikeuden asettamat puhdistusvaatimukset.

	Tuleva jätevesi (mg/l)	Lähtevä jätevesi (mg/l)	Poistuma (%)
BOD ₇			
- keskiarvo	180	8.0	96
- pienin	40	2.1	90
- suurin	250	17	98
- lupaehto	-	20	85
Kok.fosfori			
- keskiarvo	8.5	0.61	93
- pienin	2.9	0.25	86
- suurin	12	1.2	98
- lupaehto	-	1.5	-

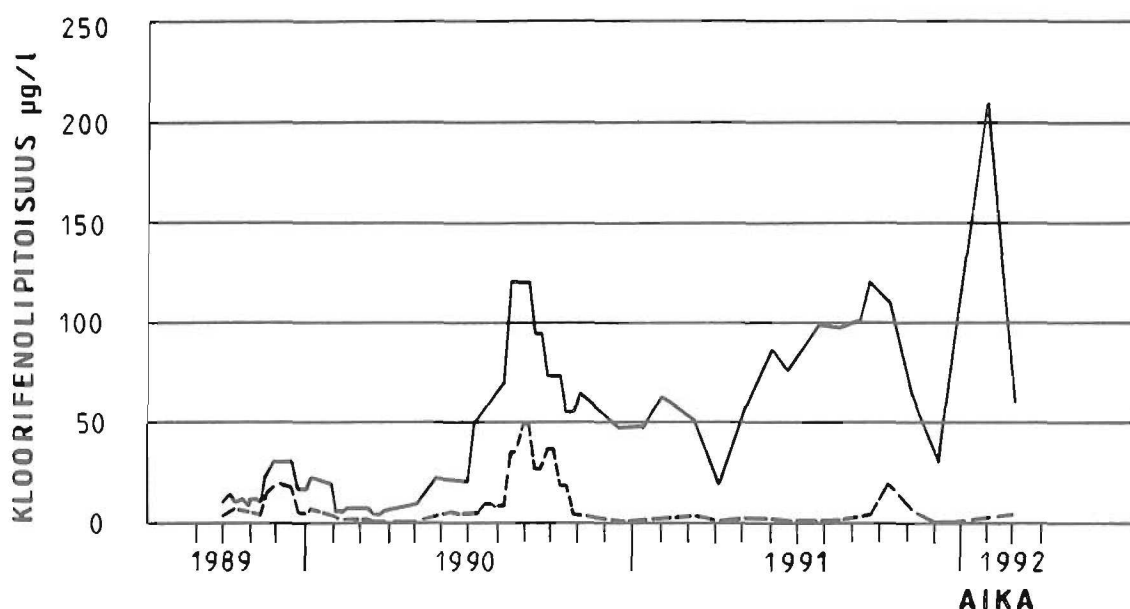
3.2.3 Kloorifenolin poisto

Tutkimuksen alussa kloorifenolin puhdistustaso oli alhainen lieteiän ollessa alhainen (vrt. Kuvat 17 ja 13). Parhaimmillaan puhdistustulos oli yli 99 % (Kuva 18). Sellutehtaan valkaisu-jätevedellä on täysimittakaavaisessa tutkimuksessa saavutettu 76-95 % kloorifenolin puhdistusteho (Kukkonen 1988). Muissa tutkimuksissa puhdistustulokset mutta myös koeolosuhteet ovat olleet hyvin vaihtelevia (Taulukko 13). Monissa tutkimuksissa on todettu, että lieteiän on oltava vähintään 8 - 10 vuorokautta, ennenkuin jatkuva kloorifenolien hajotus on mahdollista (Moos ym. 1983, Melcer ja Bedford 1988, Jacobsen ym. 1991, Nyholm ym. 1992). Tämän tutkimuksen tulokset tukevat tätä käsitystä kloorifenolin syötön alkuvaiheessa, mutta hajotustoiminnan käynnistyttyä hyvä puhdistustulos on saavutettu vuosina 1991 - 1992 myös alhaisemmalla lieteiällä (vrt. kuvat 13 ja 17). Nitrifikaatio ja alhainen MLSS ja lieteikä selittävät loogisesti Petraskin ym. (1983) saavuttaman vaatimattoman kloorifenolin puhdistustason.

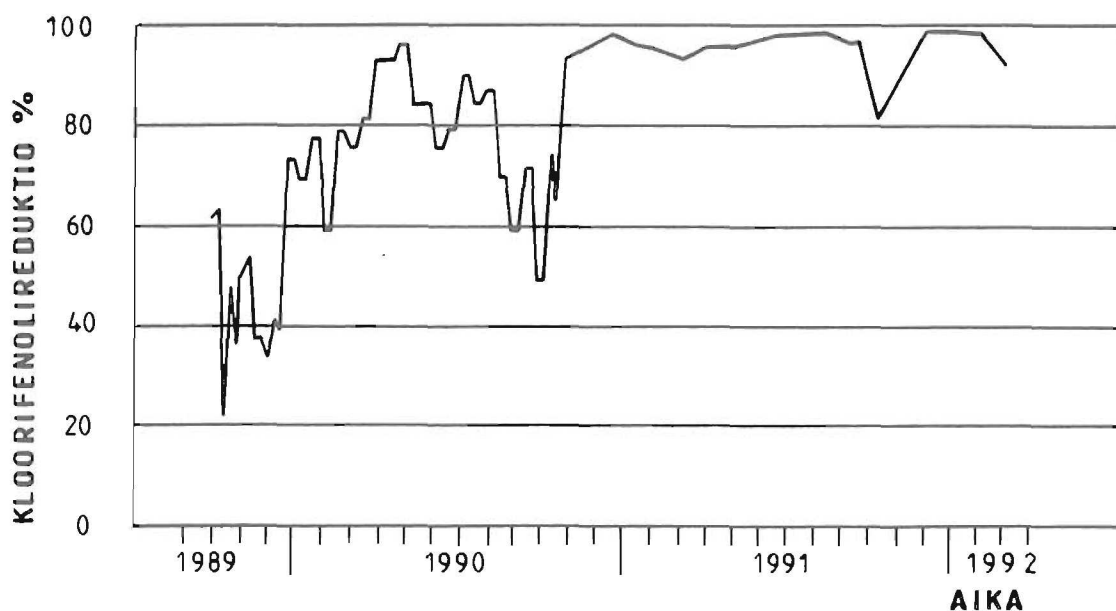
Tulevan jäteveden kloorifenolipitoisuus tässä tutkimuksessa oli erittäin pieni verrattuna Jankin ja Fowlien (1980) sekä Melcerin ja Bedfordin (1988) tutkimuksiin, joissa puhdistusteho oli kuitenkin hyvä. Tulevan jäteveden kloorifenolipitoisuudet vastasivat yleisissä jätevedenpuhdistamoissa U.S.A:ssa tyypillisesti esiintyviä penta-kloorifenolipitoisuuksia (2-94 µg/l) (Bennett 1989). Suomessa jäteveden kloorifenolipitoisuuksista on vain vähän havaintoja ja ne ovat olleet selvästi pienempiä kuin U.S.A:ssa; Espoon Suomenojan ja Lopen jätevedenpuhdistamoiden TCP-pitoisuus 0.55 - 0.22 µg/l ja PCP-pitoisuus 0.13 - 0.63 µg/l (Vesi- ja ympäristöhallitus 1984). Tulevan ja käsitellyn jäteveden pitoisuudet eivät poikenneet toisistaan merkittävästi.

Aktiivilietteen sopeuttaminen kloorifenoleille rajoittaa syötön lisäämistä (Hickman ja Novak 1984). Aktiivilietteen adaptaatioajaksi TCP:n ja PCP:n suhteen on mitattu 1-2 viikkoa (Nyholm ym. 1992). Ennen kloorifenolipitoisen veden syöttöä analysoitiin Kärkölän jätevedenpuhdistamon aktiivilietteessä 5 µg/l kloorifenolia, mikä nopeutti

hyvän puhdistustuloksen saavuttamista. Kloorifenolisyötön kaksinkertaistaminen ei muissa tutkimuksissa häirinnyt puhdistustehoa, mutta yhtäkkinen pentakloorifenolin syöttöannoksen viisinkertaistaminen aiheutti pentakloorifenolin käsittelytehon heikkenemisen (Melcer ja Bedford 1988). Tässä tutkimuksessa syöttöannoksen kaksinkertaistaminenkin heikensi kloorifenolin poistoa. Tämä selittyy muita tutkimuksia alhaisemmalla prosessin lämpötilalla. Kloorifenolin syötön nosto Suomen ilmasto-oloissa onkin syytä ajoittaa kesäkauteen.



Kuva 17. Tulevan (-) ja lähtevän (--) jäteveden kloorifenolipitoisuus Kärkölän jätevedenpuhdistamolla 25.9.1989-4.3.1992.



Kuva 18. Kloorifenolireduktio Kärkölän jätevedenpuhdistamolla 25.9.1989-4.3.1992.

Taulukko 13. Kärkölän jätevedenpuhdistamolla tehdyn tutkimuksen tulosten ja koeolosuhteiden vertailu muihin aktiivilietelaitoksilla tehtyihin tutkimuksiin.

		Tämä tutki- mus	Jan & Fowlie 1980	Melcer & Bedford 1988	Petrasek et.al. 1983	Nevalainen et.al. 1990
Ilmastus						
- tilavuus	m ³	500	37	0.015	0.015	0.005
- lämpötila	°C	4-22	23-31	-	-	-
- pH		5.0-7.4	6.3-7.5	-	-	-
- MLSS	mg/l	1800-7500	7000	-	1900	1500-5000
- MLVSS	mg/l	800-4500	-	2.5-4.3	-	-
- lietekuorma	kgBOD ₅ /kgMLSS/d	0.014-0.108	0.03*	-	-	0.1-0.6
- lietekuorma	kgCOD/kgMLSS/d	0.057-0.397	-	-	0.6	-
Selkeytys, pintakuorma	m/h	0.043-0.723	0.6	-	-	-
Lieteikä	d	3.9-70.1	-	5-20	7	4-15
Kiintoaine						
- tuleva	mg/l	54-220	13	-	20	-
- lähtevä	mg/l	6-56	69	-	-	10-80
NH ₃ -N, lähtevä	mg/l	1-34	1.8	-	0.9	-
Kloorifenolit						
- tuleva	µg/l	4.2-210	8400	82-57000	7.6	37-176
- lähtevä	µg/l	0.43-49	5500	0.5-10000	<6.3	-
- puhdistusteho	%	22-99	35	43-100	19	39-46
Tutkimusjakso	d	924	46	100-376	312	-

*BOD₅

- ei raportoitu

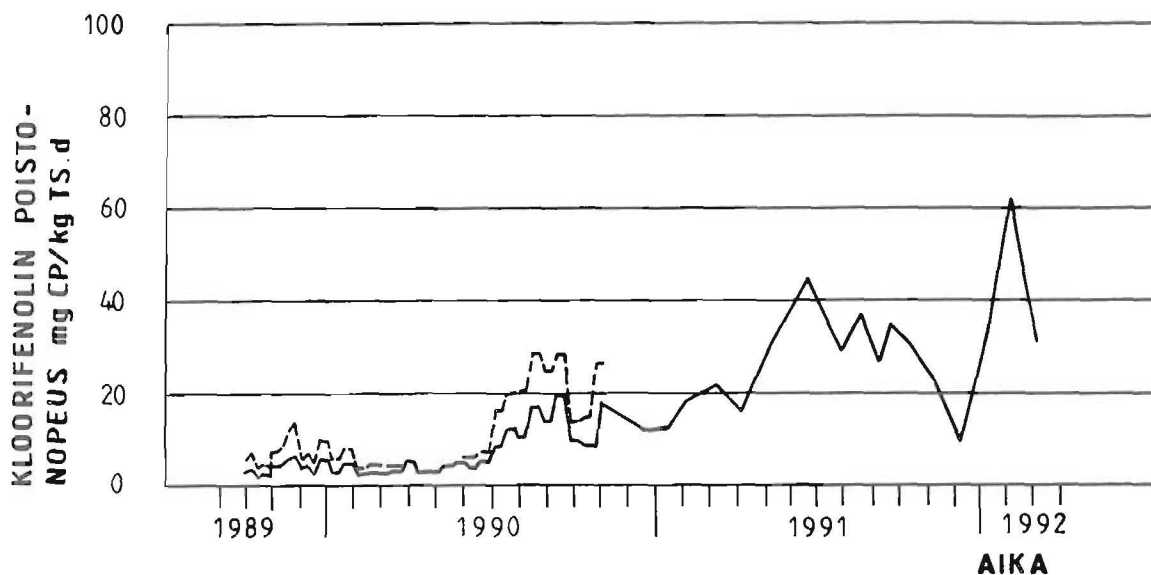
Puhdistamolle johdetun pohjaveden eri kloorifenolijakeiden suhteet vastaavat hyvin puunsuoja-aineena käytetyn KY-5:n (Valo ym.1984) koostumusta (Taulukko 14). Kuivatun lietteen di-, tri- ja tetrakloorifenolin suhteelliset osuudet poikkesivat riskitasolla 0.05 pohjaveden ja käsitellyn jäteveden vastaavista osuuksista. Kloorifenolin saastuttamia maa-alueita kompostoitaessa on osoitettu, että kloorifenolit hajoavat mikrobimetabolian vaikutuksesta. Tutkimuksessa ei havaittu metylaatiota tai muita muutuntareaktioita (Valo 1990). Tässä tutkimuksessa kaikkien näytteiden kloorianisolien, -guajagolien ja -katekolien pitoisuudet olivat alle määrittäysrajan. Nevalainen ym. (1990) ovat sellutehtaan aktiivilietelaitoksen poistuvasta jätevedestä kuitenkin mitanneet 41-79 % kloorianisolien poiston ja 50-63 % kloorikatekolien poiston. Tulosten mukaan aktiivilietelaitoksella on edellytykset käsitellä kloorifenolipitoista vettä ilman kloorifenolien transformaatioyhdisteiden muodostumista.

Taulukko 14. Yksittäisten kloorifenolijakeiden pitoisuudet syötetyssä pohjavedessä, käsitellyssä jätevedessä ja kuivatussa lietteessä Kärkölen jätevedenpuhdistamolla 4.9.1989- 4.3.1992. 2,3-dikloorifenolin sekä 2,3,6- ja 2,3,5-trikloorifenolin pitoisuudet olivat alle määrittämissä (n = määrittämissä ylittäneiden havaintojen lukumäärä).

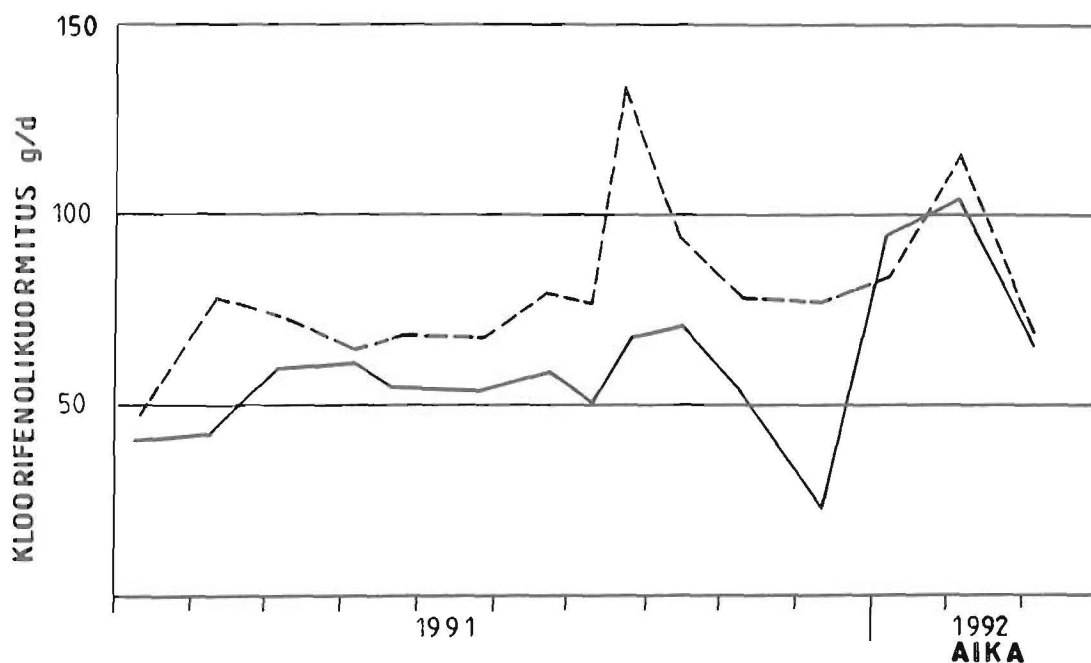
Yhdiste	Pohjavesi $\mu\text{g/l}$			Lähtevä vesi $\mu\text{g/l}$			Kuivattu liete mg/kg TS		
	n	\bar{x}	s	n	\bar{x}	s	n	\bar{x}	s
2,6-DCP	0	-	-	10	0.63	0.30	6	0.19	0.29
2,4/2,5-DCP	40	640	500	23	0.78	0.73	37	0.54	0.82
3,5-DCP	18	340	280	16	0.43	0.24	13	0.09	0.10
3,4-DCP	12	280	380	2	0.39	0.11	37	0.78	0.81
2,4,6-TCP	66	5400	2100	77	4.3	5.8	44	0.16	0.10
2,4,5-TCP	40	190	126	36	0.46	0.51	50	0.30	0.36
2,3,4-TCP	9	160	320	16	0.27	0.35	35	0.05	0.03
3,4,5-TCP	7	71	110	47	0.70	0.45	33	0.17	0.13
2,3,4,6-TeCP	66	12000	5600	79	9.0	14	52	1.4	0.96
2,3,4,5-TeCP	28	140	190	17	0.12	0.28	41	0.07	0.09
PCP	66	810	490	78	0.43	0.61	51	0.16	0.30
CP yht.	66	19000	7900	80	14	21	52	3.1	2.1

Edellä esitetyt syksyn 1990 puhdistusprosessin häiriöt ja kloorifenolin puhdistustehon heikkeneminen tapahtuivat samanaikaisesti. Ei ole kuitenkaan todisteita siitä, että kloorifenolin syöttö olisi aiheuttanut prosessin häiriöt. Kloorifenolin suhteen puhdistustuloksen heikkeneminen ajoittui lokakuulle 1989, elokuulle 1990 ja lokakuulle 1991 (Kuva 17), mutta sen yhteyttä virtaama-, pH-, näkösyvyys- tai aktiivilietemäärävaihteluiden kanssa ei ole todettavissa. Tulevan veden lämpötilakin oli vielä yli 10 °C puhdistustuloksen heiketessä. Kloorifenolin syöttömäärän kasvua ei voida pitää syksyn 1991 perusteella myöskään puhdistustuloksen heikkenemisen syynä, sillä se oli toukokuun alusta 1991 alkaen tasainen (51-68 g/d) ja puhdistustuloksen heiketessä 72 g/d. Puhdistamolla saavutettiin kloorifenolin poistonopeus noin 60 mg/kg MLSS*d eli noin 100 mg/kg MLVSS*d (Kuva 19).

Harkittaessa kloorifenolipitoisten pohjavesien käsittelyä kunnallisessa viemärilaitosessa myös viemäriverkostossa tapahtuva hajoaminen voidaan ottaa huomioon. Kärkölässä tehdyn vertailun mukaan kloorifenolireduktio viemäriverkostossa oli keskimäärin 26 % (Kuva 20).



Kuva 19. Kloorifenolin poistonopeus MLSS(-) ja MLVSS (--) -pitoisuuksiin perustuen Kärkölän jätevedenpuhdistamolla 25.9.1989- 4.3.1992.



Kuva 20. Puhdistamolle tuleva (-) ja viemäriverkostoon pumpattu kloorifenolikuormitus (--) Kärkölässä 13.3.1991 - 4.3.1992.

3.2.4 Kloorifenolitase

Aktiivilietteen kloorifenolikonsentraatio oli tyypillisesti 20 - 50 $\mu\text{g/l}$, mutta prosessin häiriöiden vallitessa pitoisuus nousi lyhytaikaisesti 110 $\mu\text{g/l}$. Seurantajaksolla tammikuussa 1992 kloorifenolin syöttömäärän ollessa 94 g/d ja 99 % reduktiolla ilmastusaltaan kloorifenolipitoisuus oli pienimmillään (3.5 $\mu\text{g/l}$). Liettevaraston kloorifenolipitoisuus oli 40-120 $\mu\text{g/l}$. Pitoisuudet olivat alhaisia verrattuna monokloorifenolin (5 mg/l) ja pentakloorifenolin (0.2 mg/l) pitoisuuksiin, joiden on havaittu häiritsevän aktiivilietelaitoksen toimintaa (Triebel 1973). Melcer ja Bedford

ovat raportoineet aktiivilietteen kloorifenolipitoisuuden pysyvän alhaisena (3-15 µg/l) niin kauan kunnes syöttöveden pitoisuus on 12 mg/l. Kuivatun lietteen kloorifenolipitoisuus oli alhainen, 0,5 -11 mg/kg ka.

Ilmassa kloorifenolikonsentraatio oli 6.8 - 77 µg/m³. Korkein ilman kloorifenolipitoisuus mitattiin suotonauhapuristimen vierestä. Tulosta kloorifenolin haihtumisen pienestä merkityksestä tukevat myös muut tutkimukset (Moos ym. 1983, Petrsek ym. 1983 ja Nevalainen ym. 1990).

Ainetaseen mukaan puhdistusteho kloorifenolien suhteen oli keskimäärin 89 % ja noin 86 % hajosi (Taulukko 15), mikä vastaa hyvin Nyholmin ym. (1992) saavuttamia tuloksia. Negatiivinen arvo taulukossa voidaan selittää sillä, että aktiivilietteen kloorifenolipitoisuus oli koejakson lopussa pienempi kuin edellisen koejakson lopussa. Varsinaisen tutkimusjakson jälkeen marraskuusta 1990 maaliskuuhun 1992 puhdistustulos kloorifenolien suhteen oli 96 % (vrt. kuva 5). Seurantajaksolla kuivattuun lietteeseen adsorpoituneen kloorifenolin osuus on arvioitu analyysien puuttuessa jaksojen II ja III tulosten perusteella, koska niiden puhdistustulokset vastaavat parhaiten seurantajakson tuloksia.

Taulukko 15. Kloorifenolitase Kärkölen jätevedenpuhdistamolla koejaksolla I (25.9.-17.12.1989), II (18.12.1989-24.6.1990) ja III (25.6.-4.10.1990) sekä seurantajaksolla IV (5.10.1990- 4.3.1992).

Koejakso	Kesto (d)	Osuus (%) syötetyn kloorifenolin määrästä				
		lähtevä jätevesi	aktiiviliete	kuivattu liete	ilma	yht. = syöttö
I	85	57.8	4.1	3.3	1.0	100.0
II	188	21.0	-1.6	1.7	1.0	100.0
III	134	27.3	0.1	1.6	1.0	100.0
IV	517	4.3	-0.06	1.6	1.0	100.0
yht.	924	11.1	0.005	1.8	1.0	100.0

3.3 Mittaustulosten luotettavuus ja edustavuus

Aktiivihiiisuodatuksen puhdistustulosta kuvaavat yhtälöt ovat loogisia ja tilastollisesti merkitseviä 0.01 riskitasolla ($R^2 = 0.78-0.91$, $n = 9-26$). Tutkimuksen johtopäätösten kannalta merkittävin tulos on aktiivihiihen adsorptiokapasiteetti kloorifenolien suhteen, jonka toistettavuus oli hyvä (Taulukko 8). Ottaen lisäksi huomioon muiden analyysiä häiritsevien aineiden vähäisyys ja jätevedenpuhdistamolla tehdyt analyysimenetelmävertailut kloorifenolianalyysin tarkkuudeksi voidaan arvioida $\pm 10-15$ %. Tulos on sellaisenaan sovellettavissa vain tutkimuksessa käytetyille vesille. Tulokset ovat suuntaa antavia myös muilla kloorifenolilla likaantuneilla alueilla, mutta aktiivihiihen adsorptiokapasiteettia kuluttavien muiden epäpuhtauksien vaikutus on otettava tapauskohtaisesti huomioon. Suuren aktiivipinta-alan omaavan kookospähkinästä valmistetun aktiivihiihen soveltuvuus kloorifenolipitoisten vesien käsittelyyn on yleistettävissä.

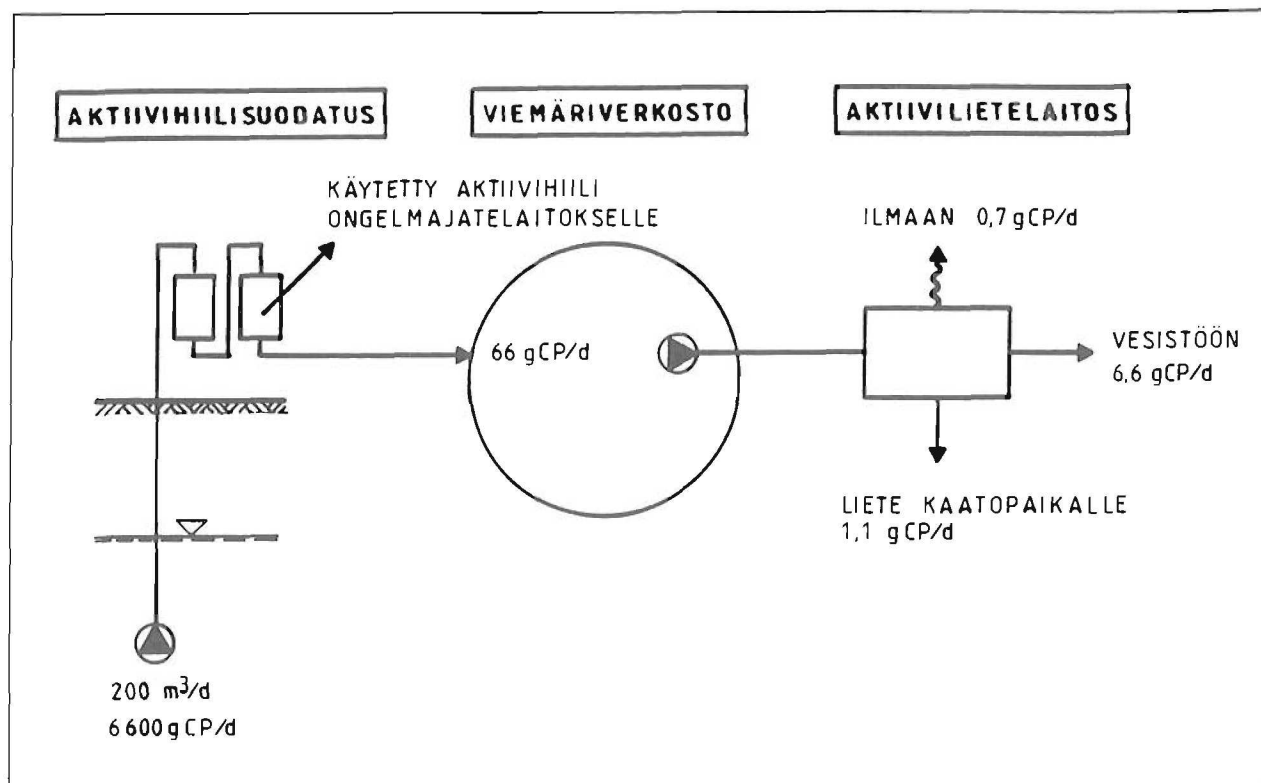
Jätevedenpuhdistamolla tehtyjen tutkimusten kloorifenolitulokset pohjautuvat jatkuvaan näytteenottoon jaksolla 4.9.1989-4.10.1990, jolloin vältettiin tulevan jäteveden hetkelisten muutosten ja lietteen laadun vaihtelun vaikutus tuloksiin. Analyysitulokset kahden laboratorion välillä olivat hyvin samanlaisia huolimatta erilaisista analyysimenetelmistä. Kloorifenolin puhdistusteho oli 25.9.1989-11.3.1990 välisenä aikana oli 54 % massaselektiivisellä detektorilla ja 57 % EC-detektorilla analysoitaessa. Tulevan jäteveden kloorifenolipitoisuuden tarkkuus oli ± 14 % laskettuna 7-14 päivän arvoista EC-detektorilla ja massaselektiivisellä detektorilla saatujen tulosten suhteellisen eron keskihajontana. Lähtevän jäteveden tarkkuus oli puolestaan ± 25 %. Tärkeimpiä tuloksia voidaan siis pitää luotettavina. Suuremmat vaihtelut eri laboratoriorien välillä havaittiin lietteen kloorifenolien analysoinnin yhteydessä. Analyysien toistettavuuden havaittiin olevan heikko, joten lisää tutkimusta lietteen kloorifenolipitoisuuden analysoinnista tarvitaan, mikä voidaan päätellä myös Bergmanin ym. (1989) tuloksista. Lietteiden kloorifenolipitoisuuden analyysitarkkuuden (± 52 %) merkitys kloorifenolitaseen tarkkuuteen oli kuitenkin pieni (± 1 %). Tutkimusajanjakso Kärkölen jätevedenpuhdistamolla oli riittävän pitkä (924 d) johtopäätökseen, että kloorifenolitusta vettä voidaan puhdistaa aktiivilietelaitoksessa.

Vesi- ja ympäristöhallituksen kartoituksen perusteella Suomessa on noin 10 000 likaantunutta maa-aluetta, joista noin puolet liittyvät kaatopaikkoihin ja jätteenkäsittelylaitoksiin, sahoihin ja kyllästämöihin sekä huoltoasemiin ja korjaamoihin (Puolanne 1992). Tarve kloorifenolitusta pohjaveden ja jäteveden käsittelylle on myös maailmanlaajuinen (Valo 1990, Pattersson ja Liebscher 1987, Ball 1986). Tutkitun veden laatu edustaa puun kyllästysaineella KY-5:llä likaantuneen pohjaveden laatua hyvin (vrt. Valo ym. 1984). Aktiivihiililaitteisto on teknisesti toteutettavissa helposti likaantumisalueen ja pohjaveden käsittelypaikan sijainnista riippumatta. Kärkölen jätevedenpuhdistamo edustaa hyvin suomalaisia jätevedenpuhdistamoita, joista 508 laitosta perustui vuonna 1988 aktiivilietemenetelmään (Vesi- ja ympäristöhallitus 1989). Yhteensä 124 puhdistamo on mitoitettu yli 5000 asukasvastineluvulle. Tutkimustulokset ovat kloorifenolin poistonopeuteen perustuen (Kuva 19) sovellettavissa myös eri kokoisilla jätevedenpuhdistamoilla. Kloorifenolireduktio viemäriverkostossa on riipuvainen mm. viemäriverkoston pituudesta ja virtaamista.

3.4 Menetelmien käyttö sarjassa ja kustannukset

Aktiivihiilisuodatus ei sovellu yksin käytettäväksi tapauksessa, jossa pohjaveden kloorifenolipitoisuus kuten Kärkölässä on 60 mg/l ja käsitellylle vedelle asetetaan talousveden laatuvaatimus 10 $\mu\text{g/l}$. Kärkölen esimerkkitapauksessa ongelmana on myös likaantumisalueen laajuus, jolloin puhdistusta ja käsitellyn veden purkua ei voida toteuttaa yhdessä paikassa. Toisaalta aktiivilietelaitoksen käyttöä rajoittaa likaantumisalueen sijainnin lisäksi sen kapasiteetti. Kärkölen esimerkkialueella voimakkaasti likaantuneen pohjaveden määräksi on arvioitu 55 000 m³, joten koko kloorifenolimäärän (3300 kg) käsittely tutkimuksessa käytetyllä syöttömäärällä (100 g kloorifenolia/d) kestäisi Kärkölen jätevedenpuhdistamolla 90 vuotta.

Likaantumisalueen laajuudesta ja sijainnista, pohjaveden laadusta, purkuvesistöstä sekä jätevedenpuhdistamon tyypistä ja kapasiteetista riippuen aktiivihiilisuodatus ja aktiivilietemenetelmä voivat olla yksinkin riittäviä käsittelymenetelmiä. Kärkölen esimerkkitapauksessa on kuitenkin tarkoituksenmukaista käyttää menetelmiä sarjassa (Kuva 21).



Kuva 21. Periaatekuva aktiivihiilisuodatuksen ja aktiivilietelaitoksen käytöstä sarjassa.

Aktiivihiilisuodatuslaitteita voi olla tarpeen sijoittaa samanaikaisesti kahteen pisteeseen likaantumisaluetta siten, että käsitelty vesi voidaan johtaa viemäriverkoston ja edelleen jätevedenpuhdistamolle jälkikäsittelyyn. Aktiivihiilisuodatus on syytä toteuttaa kaksi- tai kolmivaiheisena 99 % puhdistustehon ja koko adsorptiokapasiteetin hyväksikäytön varmistamiseksi. Käyttämällä mitoitusvirtaamaa $200 \text{ m}^3/\text{d}$ ja olettamalla pohjaveden kloorifenolipitoisuus vakioksi (33 mg/l) likaantumisalueen puhdistus kestäisi puolitoista vuotta. Kärkölän jätevedenpuhdistamon kapasiteetti on riittävä aktiivihiilisuodatetun veden aiheuttamalle kuormitukselle (66 g/d). Pohjaveden kloorifenolipitoisuuden laskiessa arvoon $0,5 - 1,0 \text{ mg/l}$ aktiivihiilisuodatuksella on yksinkin ilman jälkikäsittelyä saavutettavissa talousveden laatuvaatimus ja hydraulista kuormitusta voidaan nostaa merkittävästi.

Teknisen toimivuuden ohella menetelmän käyttökelpoisuuteen vaikuttavat mm. taloudelliset näkökohdat. Olettaen kloorifenolin adsorptioasteeksi 200 g/kg aktiivihiiltä ja ottaen huomioon mm. täysmittakaavaisen laitoksen kanavoituminen Kärkölän esimerkkitapauksen koko likaantuneen vesimassa puhdistamiseen tarvittava aktiivihiilimäärä olisi $25 - 30 \text{ t}$. Aktiivihiilen yksikköhinta on noin 17 mk/kg , joten Kärkölän pohjavesialueen puhdistamiseen tarvittavan aktiivihiilen kustannus olisi noin $0,5 \text{ Mmk}$. Käytetyn aktiivihiilen käsittelykustannus ongelmajätelaitoksella on $0,13 \text{ Mmk}$. Helposti siirrettävissä olevan aktiivihiililaitteiston hinta on asennuksineen noin $0,2 \text{ Mmk}$. Lisäksi puhdistuskustannuksia muodostuu puhdistusmenetelmästä riippumatta suunnittelusta, likaantuneen pohjaveden pumppauksesta sekä veden ja puhdistustehon tarkkailusta.

Kärkölen jätevedenpuhdistamon vuotuiset käyttökustannukset ovat noin 230 000 mk/a. Hydraulisen kuormituksen perusteella laskien kloorifenolipitoisen pohjaveden käsittelyn osuudeksi tulisi noin 60 000 mk/a. Kloorifenolipitoisen veden johtaminen jätevedenpuhdistamolle aiheuttaa käytännössä pumppauskustannusten (1000 - 2000 mk/a) lisäksi lähinnä puhdistusprosessin ohjaukseen ja tarkkailuun liittyviä kustannuksia tutkimuksen aikaisiin kokemuksiin perustuen noin 70 000mk/a. Suorien käyttökustannusten lisäksi on kuitenkin otettava huomioon viemäriverkoston ja jätevedenpuhdistamon pääomakustannukset. Normaalien jätevesitaksan (7.05 mk/ m³) mukaan arvioitaessa aktiivihiihluodotetun veden käsittelyn kokonaisvuosikustannus Kärkölen jätevedenpuhdistamolla on 510.000 mk/a.

4 JOHTOPÄÄTÖKSET

Aktiivihiihluodatus soveltuu teknis-taloudellisesti hyvin kloorifenolipitoisten pohjavesien käsittelyyn. Tehokkaimmaksi osoittautui kookospähkinästä valmistettu aktiivihiihlu, jonka adsorptiokapasiteetti oli 200 g kloorifenolia/ kg aktiivihiihlä. Menetelmällä on helposti saavutettavissa 99 % puhdistusteho.

Kloorifenolipitoisten pohjavesien käsittely biologisella asumajätevedenpuhdistamolla osoittautui mahdolliseksi. Koetoiminta ei haitannut puhdistamon toimintaa normaalien vesistön kuormitusparametrien suhteen ja puhdistustulos ainetaseen mukaan kloorifenolien osalta oli varsinaisella koejaksolla keskimäärin 71 % ja seurantajaksolla 96 %. Hyvän puhdistustuloksen saavuttamiseksi lieteikä olisi syytä olla vähintään 8-10 d ainakin kloorifenolin syötön käynnistysvaiheessa. Kloorifenolin hajoamista tapahtuu myös viemäriverkostossa ennen jätevedenpuhdistamoa. Toisaalta ylivirtaamien aikana viemäriverkoston varastoituneen kloorifenolin vapautuminen voi aiheuttaa kuormitushuipun jätevedenpuhdistamolla.

Puhdistusmenetelmän valintaan vaikuttavat mm. likaantumisalueen laajuus ja sijainti, pohjaveden laatu, purkuvesistö sekä jätevedenpuhdistamon tyyppi ja kapasiteetti, jotka on otettava tapauskohtaisesti huomioon. Eri puhdistusmenetelmät täydentävät tarvittaessa toisiaan esimerkiksi siten, että aktiivihiihluodotettu vesi johdetaan kunnalliseen viemäriverkoston jälkikäsiteltäväksi biologisella jätevedenpuhdistamolla.

5 YHTEENVETO

Suurin osa noin 300 sahasta Suomessa on käyttänyt kloorifenolipitoisia kyllästysaineita, mikä on aiheuttanut monilla paikkakunnilla pohjaveden kloorifenolipitoisuuden nousua ja jopa pohjavedenottamon sulkemisen. Tutkimuksen tavoitteena oli kehittää Suomen olosuhteisiin sopiva menetelmä tai niiden yhdistelmä kloorifenolipitoisten pohjavesien käsittelemiseksi.

Aktiivihiihluodatuksen soveltuvuutta tutkittiin kolmella laboratoriokolonnilla ja syötetyn pohjaveden kloorifenolipitoisuus oli keskimäärin 62 mg/l. Ensimmäisellä koejaksolla vertailtiin eri aktiivihiihluja, joista tehokkaimmaksi todettiin kookospähkinästä valmistettu aktiivihiihlu. Toisella koejaksolla käytettiin kookospähkinähiihluja eri pintakuormilla. Tutkimuksen perusteella 99 % puhdistusteho kloorifenolien suhteen on helposti saavutettavissa pintakuormalla 2.5-5 m/h. Eri kolonneilla saavutettiin adsorptiokapasiteetti 180-230 g kloorifenolia / kg

aktiivihiihtä. Tutkimuksen aikana seurattiin myös aktiivihiihtien aktiivipinta-alan kehitystä, joka oli suurimmillaan 1345 m²/g. Käsitellyssä pohjavedessä oli muita aktiivihiihtien adsorptiokapasiteettia kuluttavia aineita vain vähän, mikä vaikutti keskeisesti hyvään puhdistustulokseen.

Aktiivilietemenetelmän soveltuvuutta tutkittiin kahden ja puolen vuoden ajan Kärkölen jätevedenpuhdistamolla, joka on rinnakkaissaostuksella varustettu rengaskanavalaitos ja mitoitettu keskimääräiselle jätevesimäärälle 2100 m³/d. Puhdistamolle johdettava kloorifenolimäärä oli suurimmillaan 104 g/d, jolloin tulevan jäteveden kloorifenolipitoisuus oli 210 µg/l. Parhaimmillaan puhdistustulos kloorifenolien suhteen oli yli 99 % ja koko tutkimusjakson aikana keskimäärin 89 %. Kloorianisoliin, -guajagoliin ja -katekoliin pitoisuudet olivat kaikissa näytteissä alle määrittystarkkuuden. Puhdistusprosessiin aktiivilietteeseen varastoitui tutkimusjaksolla alle 0.1 % ja kuivattuun lietteeseen 1.8 % syötetystä kloorifenolimäärästä. Tutkimuksessa mitattiin myös ilman kloorifenolipitoisuus eri prosessivaiheissa, minkä perusteella haihtuneen kloorifenolin määräksi arvioitiin korkeintaan 1 % syöttömäärästä. Taselaskelmien perusteella syötetystä kloorifenolista hajosi biologisesti 86 %. Hyvä puhdistustulos kloorifenolien suhteen edellytti vähintään 10 d lieteikää. Puhdistamolla saavutettiin kloorifenolin poistonopeus noin 60 mg/kg MLSS*d eli noin 100 mg/kg MLVSS*d. Kloorifenolin puhdistustulos heikentyi merkittävästi kolme kertaa, jotka kaikki tapahtuivat nitrifikaation vallitessa ja ilmastusaltaan pH:n ollessa alle 6. Kerran heikentynyt tulos oli selitettävissä kloorifenolisytön nopealla kaksinkertaistamisella ja kerran puhdistamon lietteenkuivaukseen liittyvillä vaikeuksilla. Kloorifenolin syötön ei kuitenkaan todettu vaikeuttavan puhdistamon toimintaa BOD:n, COD:n eikä fosforin suhteen. Kloorifenolin hajoamista tapahtuu myös viemäriverkostossa; Kärkölen esimerkkitapauksessa se oli keskimäärin 26 %.

Sekä aktiivihiihtisuodatus että aktiivilietelaitos ovat sopivissa olosuhteissa teknistä taloudellisesti toimivia ratkaisuja kloorifenolipitoisten pohjavesien käsittelyyn. Puhdistusmenetelmän valintaan vaikuttavat kuitenkin mm. likaantumisalueen laajuus ja sijainti, pohjaveden laatu, purkuvesistö sekä jätevedenpuhdistamon tyyppi ja kapasiteetti, jotka on otettava tapauskohtaisesti huomioon. Aktiivihiihtisuodatus ei välttämättä sovellu yksin käytettäväksi esimerkiksi tilanteissa, joissa käsiteltävän veden kloorifenolipitoisuus on 1000- kertainen puhdistustulosvaatimukseen verrattuna ja purkuvesistö ei ole aiemmin kloorifenolien kuormittama. Vastaavasti viemäriverkostoa ja aktiivilietemenetelmään perustuvaa puhdistamoa ei ole aina likaantumisalueen läheisyydessä tai puhdistamon rajoitettu kapasiteetti voi pitkittää käsittelyajan vuosikymmeniksi. Aktiivihiihtisuodatuksen ja aktiivilietelaitoksen käyttö sarjassa on varteenotettava vaihtoehto kloorifenolipitoisten pohjavesien käsittelyyn.

SAMMANDRAG

I största delen av de 300 sägar i Finland har man använt klorfenol haltiga ämnen att impregnera träd, som har förorsakat på många orter höga klorfenolhalter i grundvatten. Man har varit tvungen att till och med stänga en vattenintagsanläggning. Målet av den här undersökningen var att utveckla en metod för behandling av klorfenol kontaminerat grundvatten som anpassar sig i finska omständigheter.

Lämpligheten av aktivt kolfilter undersöktes med tre labkolonner och klorfenolhalten var i medeltal 62 mg/l i matat grundvatten. I första undersökningsperiod jämfördes

olika slags aktivt kol, av vilka aktiva kolpelletten producerat av kokosnöt var de mest effektiva. I andra undersökningsperiod användes detta pelletten med olika ytbelastning. På grund av experimenten 99 % reningsgrad av klorfenoler kan lätt nås med ytbelastningen 2.5 - 5 m/h. I olika kolonner nåddes adsorptionskapacitet av 180 - 230 g klorfenol / kg aktivt kol. Under experimenten följes också efter utvecklingen av aktiv yta, som var högst 1345 m²/ g aktivt kol. Behandlat grundvatten innehöll bara små mängder andra ämnen. Sålunda adsorptionskapaciteten fylldes huvudsakligen av klorfenoler, som förorsakade betydelsefullt i god reningsgrad.

Lämpligheten av aktivslamanläggningen undersöktes på två och halvt år i Kärköla i det kommunala avloppsreningsverket, med ringkanalen, utrustad med simultanfällningen och dimensionerad för medelavloppsföringen av 2100 m³/d. Den högsta klorfenolmängden förts till anläggningen var 104 g/d, som betydde en klorfenolhalt av 210 µg/l i inströmningen. Den högsta reningsgraden av klorfenolen var över 99 % och i medeltal under hela undersökningsperioden 89 %. Halter av kloranisoler, -guajagols och -katekols var under mätningsnivån i alla prov. I aktivslam adsorberades mindre än 0,1 % och i torrslam 1.6 % av den matade klorfenolmängden. Klorfenolhalter mätades också i luften vid olika processdelar och på grund av detta högst 1 % av klorfenoltillförseln avdunstade. Enligt balanskalkylen var den biologiska nedbrytningen av klorfenoler 86 %. En hög reningsgrad förutsätter slamåldern 8 - 10 dagar åtminstone i början av klorfenoltillförseln. Reduktionshastigheten av 60 mg klorfenol / kg MLSS*d eller cirka 100 mg / kg MLVSS*d nåddes i anläggningen. Reningsresultaten blev väsentlig sämre tre gånger, vilka alla skedde med pH-värde lägre än 6 i luftningsbassängen och när nitrifikationen existerades. En gång förorsakade en snabb dubbling av klorfenoltillförseln en försämring av reningsgraden och andra tillfället kan man förklara med svårigheter i slamtorkningen. Emellertid kunde man inte konstatera att klorfenoltillförseln hade några negativa inverkan på reningsgraden av BOD, COD eller fosfor. Biologiska nedbrytningen av klorfenol sker också i avloppsledningar före reningsverket.

Både aktivt kolfilter och aktivslamanläggning är i lämpliga omständigheter ekonomiska samt från teknisk sida effektiva lösningar för behandlingen av klorfenolhaltiga grundvatten. När man väljer behandlingsmetoden skulle man ta hänsyn till storheten och läget av de förorenade områdena, kvaliteten av grundvatten, recipienten samt typen och kapaciteten av reningsverket. Aktivt kolfilter är inte nödvändigt ensamt användbart i situationer, när klorfenolhalter i grundvattnet är tusen gånger högre än den koncentrationen skulle vara i behandlat vatten och recipienten har inte tidigare varit belastat med klorfenoler. Från annat håll avloppsledningen och aktivslamanläggningen är inte alltid belägna nära till de förorenade områdena eller den begränsade kapaciteten kan förlänga behandlingstiden till decennier. Användningen av aktivt kolfilter och aktivslamanläggningen efter varandra kan också vara en andamålsenlig metod för behandlingen av klorfenol kontaminerat grundvatten.

SUMMARY

Most of the more than 300 sawmills in Finland have used chlorophenolic fungicides for wood preservation, which have caused in many cases groundwater contamination and even closed the water intake. The aim of this study was to develop a method or combination of those for treatment of chlorophenol containing groundwaters in Finnish climate.

Activated carbon filtration was studied with three laboratory colonnies. Average chlorophenol concentration of the fed groundwater was 62 mg/l. During the first study period three different activated carbon types were used. The most effective one was pelletized and made of coconut, which were used in the second study period with different surface loading. 99 % chlorophenol removal rate can be achieved with surface loading of 2.5-5 m/h. Adsorption capacity of 180-230 g chlorophenols / kg activated carbon was achieved in different colonnies. Trend of specific surface area was also determined during the study and it was at heighest 1345 m²/g. There were only minor amounts of impurities requiring activated carbon adsorption capacity, which influenced significantly on the good purification results achieved.

Application of activated sludge system for treatment of chlorophenol containing groundwaters was studied in a municipal sewage treatment plant, which has an extended aeration process with simultaneous precipitation and is dimensioned for average daily wastewater flow of 2100 m³/d. Chlorophenol amount led to the plant was at heighest 104 g/d, which means chlorophenol concentration of 210 µg/l of the influent. Chlorophenol removal rate was at heighest 99 % and the average of the whole study period was 89 %. Chloroanisoles, -guaiacols and catechols were below the detectable limits in all samples. Less than 0.1 % of the fed chlorophenol amount was found from activated sludge and 1.8 % from the dewatered sludge. Chlorophenol concentrations in the air of different process units of the plant were measured, too, and the maximum amount of vaporized chlorophenol was estimated to be 1 % of the fed amount. Based on the mass balance calculations 86 % of the fed chlorophenols was biologically degraded. Satisfactory chlorophenol removal rate requires at least 10 days sludge age. A chlorophenol uptake rate of 60 mg/ kg MLSS or 100 mg/ kg MLVSS was achieved at the plant. Three times chlorophenol removal rate was decreased significantly, all of which occurred when nitrification process existed and pH value of the activated sludge was below 6. Once the decreased removal rate can be explained by doubling the chlorophenol feed and once by the difficulties connected to the dewatering equipment. Percent removal of BOD, COD and pphosphorus stayed high in spite of the chlorophenol feeding. CP removal occurs in sewers before the treatment plant, too.

Chlorophenols can be efficiently and economically removed in suitable circumstances by both activated carbon filtration and activated sludge system. However, the extent and location of the contaminated area, quality of the groundwater, recipient as well as the type and capacity of the sewage treatment plant influence on the choice of the treatment method case by case. Activated carbon filtration can not necessarily be applied for example in cases where chlorophenol concentration of the contaminated groundwater is 1000 times higher than the purification result demand and the recipient has not been loaded by chlorophenols before. Correspondingly sewerage and activated sludge treatment plant is not allways near the contaminated area or the sewage treatment plant with limited capacity could need decades to treat the contaminated groundwater. In that case, series-connected activated carbon and activated sludge system is a promising treatment method alternative for chlorophenol containing groundwaters.

KIRJALLISUUS

- Ball, J. 1986. Soil and groundwater contamination at wood preserving plants. Proceedings of 41st Indust. Waste Conf. Purdue Univ., s. 347-351.
- Bennett, G.F. 1989. Impact of Toxic Chemicals on Local Wastewater Treatment Plant and the Environment. Environ. Geol. Water Sci., vol. 13, s. 201-212.
- Bergman, G., Kulander, K-E. & Laurell, C. 1989. Deponering av klor-organiskt slam. Stockholm, Institutet för vatten- och luftvårdsforskning. IVL-rapport B 937. 10 s.
- Diamadopoulos, E., Samaras, P. & Sakellariopoulos, G.P. 1992. The effect of activated carbon properties on the adsorption of toxic substances. Water Science and Technology, vol. 25, no. 1, s. 153-160.
- Herkamaa, H. 1988. Kloorifenolit Kärkölen pohjavedessä. Ympäristö ja Terveys. vol. 19, no. 9-10, s. 600-605.
- Hickman, G.T. & Novak, J.T. 1984. Acclimation of activated sludge to pentachlorophenol. J. Wat. Pollut. Control Fed., vol. 56, s. 364-369.
- Jacobsen, B.N., Nyholm, N., Pedersen, B.M., Poulsen, O. & Östfeldt, P. 1991. Microbial degradation of pentachlorophenol and lindane in laboratory-scale activated sludge reactors. Wat. Sci. Technol., vol. 23, s. 349-356.
- Jank, B.E. & Fowle, P.J.A. 1980. Treatment of a wood preserving effluent containing pentachlorophenol by activated sludge and carbon adsorption. Proceedings of 35th Indust. Waste Conf. Purdue Univ., s. 63-79.
- Kukkonen, K. 1988. Aktiivilietemenetelmä sellutehtaan valkaisu-jätevesien puhdistuksessa. INSKO 57-88 XIII. 7 s.
- Melcer, H. & Bedford, W.K. 1988. Removal of pentachlorophenol in municipal activated sludge systems. J. Wat. Pollut. Control Fed., vol. 60, s. 622-626.
- Moos, L.P., Kirsch, E.J., Wukash, R.F. & Grady, C.P.L.Jr. 1983. Pentachlorophenol biodegradation - I Aerobic. Water Res., vol. 17, s. 1575-1584.
- Nevalainen, J., Rantala, P-R., Junna, J. & Lammi, R. 1990. Kloorivalkaistun ja happivalkaistun sulfaattisellujätevesien aktiivilietekäsittely - laboriokoe. Vesi- ja ympäristöhallituksen monistesarja nro 269, 29 s. ISBN 951-47-3053-4.
- Nyholm, N., Jacobsen, B.N., Pedersen, B.M., Poulsen, O., Damborg, A. & Schultz, B. 1992. Removal of organic micropollutants at ppb levels in laboratory activated sludge reactors under various operating conditions - Biodegradation. Water Res., vol. 26, s. 339-353.
- Patterson, R.J. & Liebscher, H.M. 1987. Laboratory simulation of pentachlorophenol/phenate behaviour in an alluvial aquifer. Wat. Pollut. Res. J. Can., vol. 22, s. 147-155.

- Petrasek, A.C., Kugelman, I.J., Austern, B.M., Pressley, T.A., Winslow, L.A. & Wise, R.H. 1983. Fate of toxic organic compounds in wastewater treatment plants. J. Wat. Pollut. Control Fed., vol. 55, s. 1286-1296.
- Puolanne, J. 1992. Saastuneiden maa-alueiden selvitykset ja kunnostus. INSKO 54-92 XI. 8s. +liitt. 8s.
- Speth, T.F. & Miltner, R.J. 1990. Tecnical Note: Adsorption Capacity of GAC for Synthetic Organics. Journal AWWA, February 1990, s. 72-75.
- Triebel, D.W. (toim.) 1973. Lehr- und Handbuch der Abwasser Technik. Band I. Zweite Auflage. Verlag von Wilhelm Ernst & Sohn. Berlin. 785 s.
- Valo, R. 1990. Occurence and metabolism of chlorophenolic wood preservative in the environment. Väitöskirja. Yleisen mikrobiologian laitos, Helsingin yliopisto. 56 s.
- Valo, R., Kitunen, V., Salkinoja-Salonen, M. & Räisänen, S. 1984. Chlorinated phenols as contaminants of soil and water in the vicinity of two Finnish sawmills. Chemosphere, vol. 13, s. 835-844.
- Verschueren, K. 1983. Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals. Van Nostrand Reinhold Company. New York. 1983. 1310 s.
- Vesihallinnon tieteellinen neuvottelukunta. 1975. Veden typen määrittäminen peroksidisulfaattihapetuksen jälkeen. Moniste. 13 s.
- Vesi- ja ympäristöhallitus. 1984. Yhdyskuntien myrkkyaaineprojekti. Analyysituloksia vuodelta 1984.
- Vesi- ja ympäristöhallitus. 1989. Vesihuoltolaitokset 1988. Vesi- ja ympäristöhallituksen julkaisu 28. Helsinki. 320 s.
- WHO. 1984. Guidelines for drinking-water quality. Geneva, WHO. 130 s.

VESI- JA YMPÄRISTÖHALLINNON JULKAISUJA - sarja A

41. Siuntionjokineuvottelukunta: Siuntionjoen vesistön käytön ja suojelun yleissuunnitelma. Helsinki 1989.
42. Vilhunen, Oili: Hankoa ympäröivän merialueen tila vuosina 1976 - 1986. Helsinki 1989.
43. Vantaanjoen vesistön vesiensuojelun toimenpideohjelma. Helsinki 1990.
44. Jeltsch, Ulrich: Saastuneiden maa-alueiden kunnostus. Helsinki 1990.
45. Ahtiainen, Marketta: Avohakkuun ja metsäojituksen vaikutukset purovesien laatuun. Helsinki 1990.
46. Heikkilä, Raimo: Vaasan läänin uhanalaiset suokasvit. Helsinki 1990.
47. Korkka-Niemi, Kirsti: Tutkimus kaivovesien happamoitumisesta Suomessa. Helsinki 1990.
48. Kauppi, Lea; Sandman, Olavi; Knuuttila, Seppo; Eskonen, Kristiina; Liehu, Anita; Luokkanen, Sinikka & Niemi, Maarit: Maankäytön merkitys vesien käytölle haitallisten sinileväkukintojen esiintymisessä. Helsinki 1990.
49. Heikkinen, Kaisa & Visuri, Anna: Orgaanisten aineiden merkityksestä ja pidättymisestä virtaavan veden ekosysteemissä.
Heikkinen, Kaisa & Visuri, Anna: Turvetuotannon typpikuormituksen vaikutuksista virtaavissa vesissä. Helsinki 1990.
50. Pitkänen, Heikki; Kangas, Pentti; Sarkkula, Juha; Lepistö, Liisa; Hällfors, Guy & Kauppila, Pirkko: Veden laatu ja rehevyys Itäisellä Suomenlahdella. Raportti vuosien 1987 - 88 tutkimuksista. Helsinki 1990.
51. Hirvi, Juha-Pekka (toim.): Suomenlahden öljyvahinko 1987. Helsinki 1990.
52. Levinen, Riitta: Puhdistamolietteen viljelykäytön edellytykset. Helsinki 1990.
53. Niemi, Reino A: Makrofyytit vesien tilan seurannassa. Helsinki 1990.
54. Lammassaari, Veikko: Uitto ja sen vesistövaikutukset. Helsinki 1990.
55. Kainuun vesi- ja ympäristöpiirin toiminnan suuntaviivat 1990-luvun alkupuoliskolla. Helsinki 1990.
56. Perälä, Jaakko & Reuna, Marja: Lumen vesiarvojen alueellinen vaihtelu Suomessa. Helsinki 1990.
57. Haja-asutuksen vedenhankinnan kehittäminen. Helsinki 1990.
58. Puustinen, Jukka: Typen merkitys rannikkovesien rehevöitymisessä. Helsinki 1990.
59. Oulun vesi- ja ympäristöpiiri: Pohjois-Pohjanmaan vedet ja ympäristö 1990-luvulla. Helsinki 1990.
60. Saviranta, Leena & Katko, Tapio (toim.): Kansainvälinen vesihuollon vuosikymmen 1981 - 1990 Suomessa. Helsinki 1990.
61. Katko, Tapio (ed.): The international drinking water and sanitation decade 1981 - 1990 in Finland. Helsinki 1990.
62. YV-projekti: Kokemuksia osallistumisesta ja vaikutusten arvioinnista vesiensuojelun suunnittelussa. Helsinki 1990.
63. Antikainen, Sari; Smolander, Ulla & Järvinen, Olli: Näytteenottomenetelmän luotettavuus luonnonvesien raskasmetalliseurannassa. Helsinki 1990.
64. Saarela, Jouko: Kaivosjätteiden geoteknisistä ominaisuuksista ja ympäristövaikutuksista. Helsinki 1990.
65. Turun vesi- ja ympäristöpiiri: Vesien käyttö ja hoito 1990-luvulla Varsinais-Suomi ja Etelä-Satakunta. Helsinki 1990.
66. Mukherjee, Arun B: The use of chlorinated paraffins and their possible effects in the environment. Helsinki 1990.
67. Assmuth, Timo: Kaatopaikkojen ongelmajätteiden ympäristövaikutukset. Riskikaatopaikkatutkimuksen pääraportti. Helsinki 1990.
68. Porvoonjoen kuormitusselvitystyöryhmä; Lehtonen, Eija & Penttilä, Sirpa (toim.): Porvoonjoen kuormitusselvitys. Helsinki 1991.
69. Mikkelin vesi- ja ympäristöpiiri: Mikkelin läänin vesien hoito 1990-luvulla. Helsinki 1991.
70. Louekari, Kimmo; Saarikoski, Heli & Joki-Kokko, Eeva: Kadmium ympäristössä. Helsinki 1991.
71. Kokkolan vesi- ja ympäristöpiiri: Keski-Pohjanmaan vedet ja ympäristö. Helsinki 1991.
72. Freindling, Alexander & Heitto, Lauri: Primary production of inland waters. Helsinki 1991.
73. Pennanen, Jussi: Toutain Kokemäenjoen keskiosan ja Loimijoen järjestelyn vaikutusalueella. Helsinki 1991.

74. Hildén, Mikael; Hakaste, Tapio; Korhonen, Pekka & Rahikainen, Eljas: Kokemäenjoen keskiosan ja Loimijoen kalatalouden intressianalyysi. Helsinki 1991.
75. Ihme, Raimo; Heikkinen, Kaisa & Lakso, Esko: Pintavalutus turvetuotantoalueiden valumavesien puhdistuksessa. Helsinki 1991.
76. Pasanen, Jaana: Öljyisen maan ja jätteen mikrobiologinen puhdistus. Helsinki 1991.
77. Ihme, Raimo; Isotalo, Lauri; Heikkinen, Kaisa & Lakso, Esko: Turvesuodatus turvetuotantoalueiden valumavesien puhdistuksessa.
Ihme, Raimo; Heikkinen, Kaisa & Lakso, Esko: Laskeutusaltaiden toimivuuden parantaminen turvetuotantoalueiden valumavesien käsittelyssä.
Ihme, Raimo; Heikkinen, Kaisa & Lakso, Esko: Turvetuotantoalueiden kuormituksen pidättäminen sarkaojiin. Helsinki 1991.
78. Rantala, Aulis (toim.): Vesistöjen kalkitus happamien sulfaattimaiden vaikutusalueella. Helsinki 1991.
79. Kiiminkijoen vesiensuojelusuunnittelun työryhmä; Hynninen, Pekka (toim.): Kiiminkijoen vesiensuojelusuunnitelma. Helsinki 1991.
80. Keski-Suomen vesi- ja ympäristöpiiri: Keski-Suomen kehittyvät vesivarat. Helsinki 1991.
81. Haapala, Kirsti & Eurén, Maija: Luonnonvesien ja jätevesien kiintoainemäärityksen ongelmista. Helsinki 1991.
82. Laine, Anne & Heikkinen, Kaisa: Turvetuotannon kalastovaikutukset. Helsinki 1991.
83. Vesihuoltolaitokset 31.12.1988 ja 31.12.1989. Helsinki 1992.
84. Sandman, Olavi; Turkia, Jaana & Huttunen, Pertti: Paleolimnologinen tutkimus metsäojituksen ja -lannoituksen vesistövaikutuksista Juupajoen Kalliojärvässä. Helsinki 1992.
85. Helsingin vesi- ja ympäristöpiiri: Uudenmaan ja Etelä-Hämeen vedet. Helsinki 1991.
86. Roila, Tuija: Pienvesien happamoitumisen seuranta vuosina 1979 - 1989.
Roos, Jaana: Puskurikapasiteetin muutokset eräissä pienjärvissä vuosien 1937 - 48 ja 1988 välillä.. Helsinki 1992.
87. Ollikainen, Minna: Karjalan Pyhäjärven tila 1980-luvulla sedimentin piilevien ilmentämänä. Helsinki 1992.
88. Lepistö, Liisa: Planktonlevien aiheuttamat haitat. Helsinki 1992.
89. Rantakangas, Jorma: Perkauksen aiheuttaman kiintoainevirtaaman ennakointi. Helsinki 1992.
90. Kaijalainen, Erkki (toim.): Sonkajärven reitin vesien käytön yleissuunnitelma. Helsinki 1992.
91. Salo, Simo: The fate of chemicals spilled on water. A literature review of physical and chemical processes. Helsinki 1992.
92. Mäkirinta, Urho & Tolonen, Pasi: Vaalan Järvikylän järvien kasvillisuus järvien tilan kuvaajana. Helsinki 1992.
93. Mäkirinta, Urho: Muutoksia Alavetelin Isojärven kasvillisuudessa 1973 - 1981. Helsinki 1992.
94. Nakari, Tarja: Porvoon edustan merialueen meriveden vaikutuksista sumpputettujen ja luonnonkalojen elintoimintoihin. Helsinki 1992.
95. Torpström, Heikki & Lappalainen, Matti: Järvien biomanipulaation perusteita ja käytännön mahdollisuuksia. Helsinki 1992.
96. Salonen, Seija; Frisk, Tom; Kärmeniemi, Tellervo; Niemi, Jorma; Pitkänen, Heikki; Silvo, Kimmo & Vuoristo, Heidi: Fosfori ja typpi vesien rehevöittäjinä – vaikutusten arviointi. Helsinki 1992.
97. Assmuth, Timo; Strandberg, Tapio; Joutti, Anneli & Kalevi, Kirsti: Kemiallisesti saastuneiden maa-alueiden tutkimusmenetelmät. Helsinki 1992.
98. Kivimäki, Anna-Liisa: Tekopohjavesilaitokset Suomessa. Helsinki 1992.
99. Tanninen, Risto: Arvot ja asenteet Pyhäjoen vesiensuojelusuunnittelussa. Helsinki 1992.
100. Kuopion vesi- ja ympäristöpiiri: Rautalammin reitin vene- ja retkisatamasuunnitelma. Helsinki 1992.
101. Eloheimo, Karri: Veneily ja sen ympäristövaikutukset. Helsinki 1992.
102. Sytyke 16. Sannholm, Gun & Söderström, Mirja: Entsyymikäsittelyn merkitys sulfaattimassan valkaisuissa. Helsinki 1992.
103. Sytyke 9. Raitio, Laura: Siistausprosessin ympäristökuormitus. Helsinki 1992.
104. Sytyke 17. Jantunen, Esko: Jätevesipäästötön paperitehdas. Helsinki 1992.
105. Sytyke 10. Lehtinen, K.-J. & Tana: Effects in mesocosms exposed to effluents from bleached hardwood kraft pulp mill. Helsinki 1992.

106. Hudd, Richard; Toivonen, Anna-Liisa & Wistbacka Ralf: Malax å fiskeriutredning. Helsinki 1992.
107. Rontu, Mika: Pohjaveden alkalointi kalkkikivisuodatuksella. Helsinki 1992.
108. Kuopion vesi- ja ympäristöpiiri: Rautalammin reitti - Kansallisvesi. Helsinki 1992.
109. Sytyke 11. Junttila, Vesa: Sellutehtaan ympäristökuormitusten pienentäminen ja hallinta uudella tehdaslayoutilla. Helsinki 1992.
110. Sytyke 20. Kara, Mikko: Natrium- ja rikki-taseen säätömahdollisuuksia suomalaisessa sellutehtaassa. Helsinki 1992.
111. Kauppi, Marja: Repoveden alueen vesistöjen perusselvitys. Helsinki 1992.
112. Lindholm, Tapio (toim.): Sukkessiotutkimusten tuloksia Suomen ja SNTL:n luonnonsuojelualueilta. Helsinki 1992.
113. Sytyke 2. Hatakka, Annele; Valo, Marjatta & Lankinen, Pauliina: Puunjalostusteollisuuden jätevesien käsittely valkolahosienillä ja niiden entsyymeillä. Helsinki 1992.
114. Sytyke 19. Krogerus, Mårten & Hynninen, Pertti: Sellu- ja paperiteollisuuden päästöjen käsittelyvaihtoehdot ja kustannukset. Helsinki 1992.
115. Hyvärinen, Pekka; Salojärvi, Kalervo; Pushkin, Sergei & Ahonen, Mikko: Kalojen vaellus Oulujärvestä Oulujokeen. Helsinki 1992.

ISBN 951-47-6604-0
ISSN 0786-9592